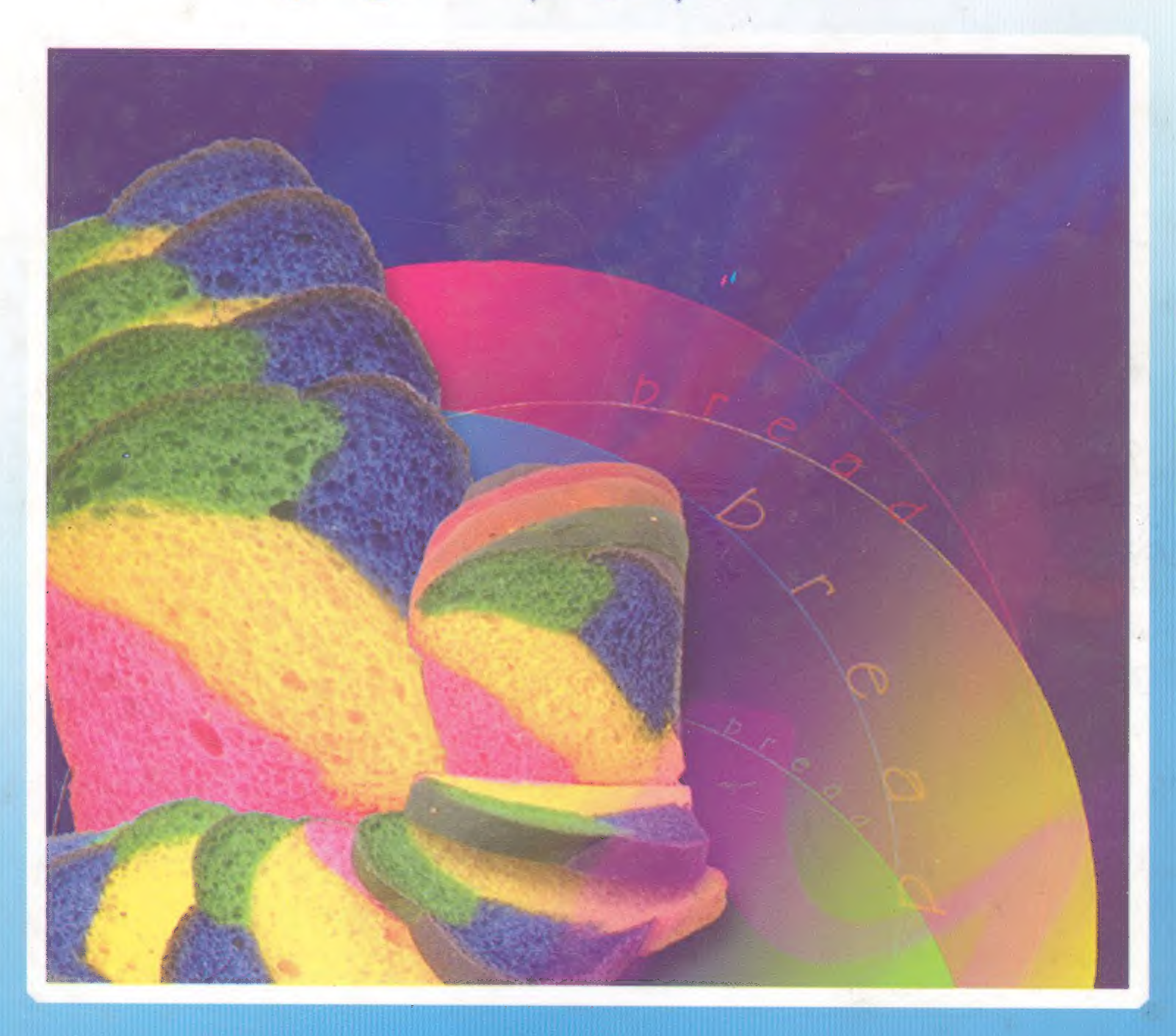
كيمياء البوليمرات

الأساس فى صناعة المطاط، البلاستيك، الألياف الصناعية الورنيشات، الصموغ، المواد العزلة والصناعات الورقية

تأليف

أ.د محمد مجدى عبد الله واصل



دار الفجر للنشر والتوزيع

دار الفجر
للنشر والتوزيع

دار الفجر
للنشر والتوزيع

كيميـــاء البوليمـــرات

كيمياء البوليمرات

الأساس فى صناعة المطاط،البلاستيك،الألياف الصناعية،

الورنيشات،الصموغ،المواد العزلة والصناعات الورقية

أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
بكلية العلوم- جامعة الأزهر

دار الفجر للنشر والتوزيع

2005

كيمياء البوليمرات

الأساس فى صناعة المطاط ، البلاستيك ، الألياف الصناعية، الورنيشات ، الصموغ ، المواد العزلة والصناعات الورقية

أ.د. محمد مجدى واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية

كلية العلوم – جامعة الأزهر

حقوق النشر

الطبعة الأولى 2005 م

رقم الإيداع

14224

الترقيم الدولي I.S.B.N.

977-358-070-9

دار الفجر للنشر و التوزيع

4 شارع هاشم الأشقر - النزهة الجديدة - القاهرة

ت : 6246252 (00202) ف : 6246265 (00202)

بسم الله الرحمن الرحيم

" ربنا لا تؤاخذنا إن نسينا أو أخطأنا "

صدق الله العظيم

الإهــــــــداء

إلى روح أبى وأمى.....

الى زوجتى وأولادى .....

الى أحفادى .. نور .. ومحمد ....

الى جميع طلاب العلم بمصر والعالم العربى

المؤلـــف

أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل

قال لقمان لإبنه :

يا بنى ليكن أول شئ تكتسبه بعد الإيمان :

خليلاً صالحاً ، فإنما مثل الخليل كمثل النخلة ،

إن قعدت فى ظللها أظلتك ،

وإن إحتطبت من حطبها نفعك ،

وإن أكلت من تمرها وجدته طيباً.

المقدمـــــة

لقد تطورت كيمياء البوليمرات فى السنوات الأخيرة تطورا هائلا حتى إصبحت فرعاً مستقلاً فى علم الكيمياء . وذلك لأن هناك صـــناعات كثيـــرة تعتمد إعتمادا كبيرا على دراسة كيمياء البوليمرات مثـــل صـــناعة المطـــاط والبلاستيك والألياف الكيميائية والصفائح والورنيش والصموغ والمواد العازلة وصناعة الورق وغيرها. كما أن معرفة أسس ومبادئ كيميـــاء البـــوليمرات أصبحت مهمة جدا وضرورية لكل كيميائى أو مهندس.

وعلى ذلك كانت الحاجة ملحة الى عرض الموضوعات الهامة والعامة فى كيمياء البوليمرات . مما شجعنى على وضع هذا الكتـــاب حتـــى يصـــبح مرجعاً فى دراسة فروع هذا العلم المتنوعة مثل كيمياء السليلوز والبـــروتين والتكنولوجيا الكيميائية للمواد البلاستيكية والكاوتشـــوك والمطـــاط والأليـــاف الكيميائية وغيرها .

ويتناول الكتاب مقدمة عامة للتعريف بعلم البـــوليمرات وتســـميتها ، والعوامل التى تحدد صفاتها ثم أنواع البوليمرات وخواصها ، وتشخيصـــها ، وتحليلها ، وبعد ذلك شرح ظروف عملية البلمرة وتصـــنيفها . ثـــم يوضـــح الكتاب بعد ذلك الكثير من أنواع البلمرة مثل : البلمرة التكثيفية والصـــناعية

والأيونية والبلمرة بالاضافة و البلمرة الحلقية وأخيرا الكوبوليمرات وأنواعها والحركية الكيميائية لكل منها وطرق تحضيرها والعوامل المؤثرة عليها .

هذا ولقد زود الكتاب بمجموعة من المصطلحات العلمية ذات الصـلة بموضوع الكتاب ، ثم مجموعة من المراجع فى هذا الحقل .

وختاماً فانني آمل بقبول اعتذارى عن النواقص التى لا يخلو أى كتاب منها ، وأتمنى أن أكون قد قدمت للدراسين فى مجال البوليمرات إضافة جديدة ، تؤدى الى زيادة معلوماتهم فى هذا المجال والله ولى التوفيق ،

أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل

الباب الأول

مقدمة عامة عن البوليمرات

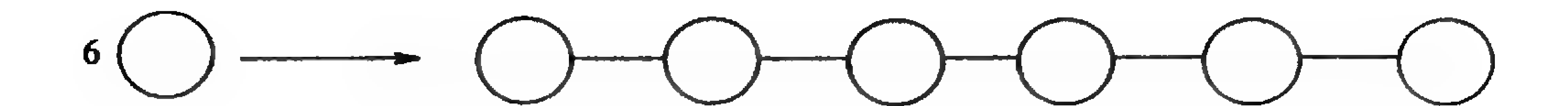
الباب الأول

مقدمة عامة عن البوليمرات

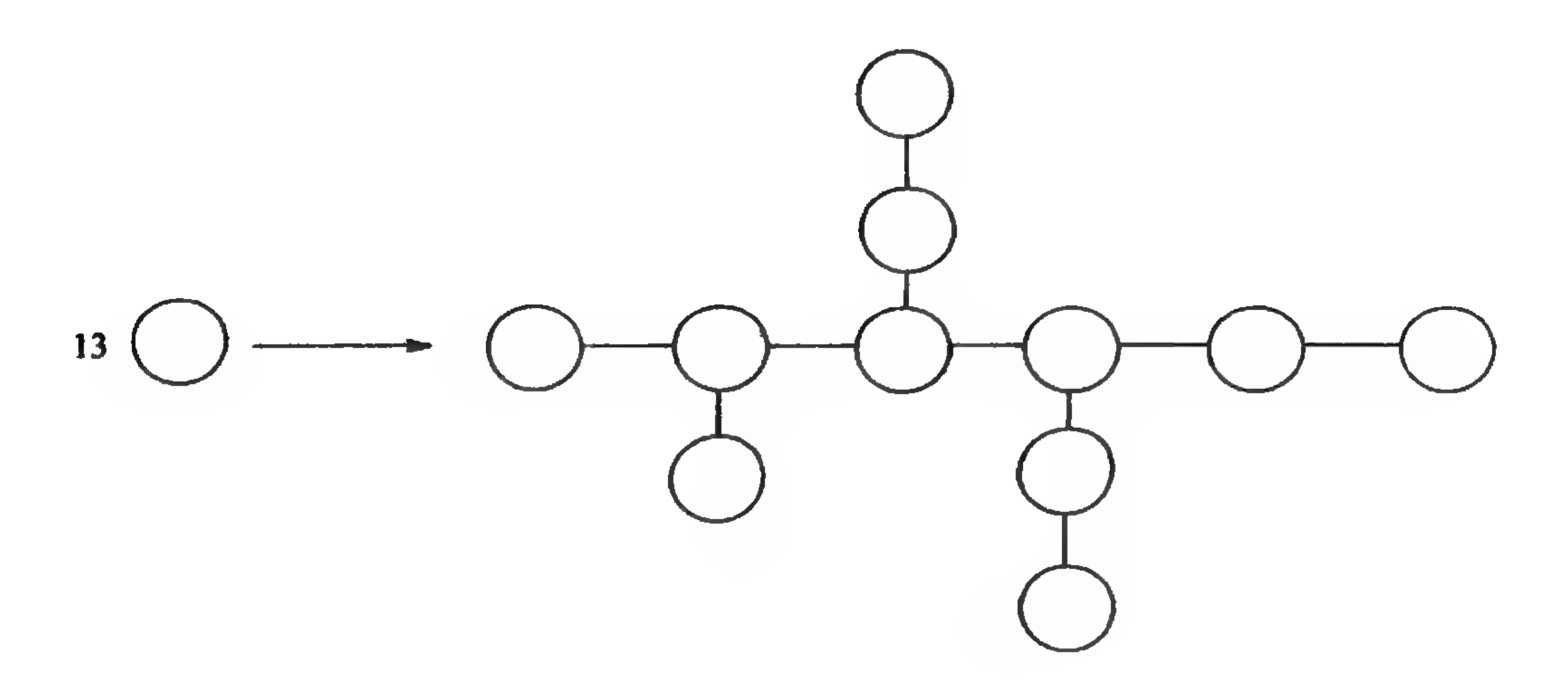
إن كلمة البوليمر لاتينية الأصل وهى مركبة من مقطعين هما (poly) وتعنى متعدد ومير (mer) وتعنى الوحدة ، لذلك ال polymer (بوليمر) تعنى متعدد الأجزاء ولغرض السهولة ستستعمل كلمة بـوليمر بـدلا مـن متعـدد الأجزاء .

إن علم البوليمرات يبحث عن المواد التى تكـون جزئياتهـا كبيـرة وبوليمرية والتى تتكون عادة نتيجة لارتباط جزئيات صغيرة ببعضها كيميائياً وتسمى هذه الجزئيات الصغيرة بالمونومير (Monomer) . فالوحدة البنائيـة الصغيرة للبوليمر والمسماة بالمونومير يمكن أن تمثل بحلقة واحدة فى سلسلة معدنية طويلة . فالجزئية أو السلسلة البوليمرية polymer chain تنتج عـن ارتباط كيميائى بين عدد كبير مـن الجزئيـات الصـغيرة والتـى سـميناها بالمونومرات مكونة للسلاسل البوليمرية الطويلة. ويجوز أن تكون الجزئيـة الناتجة متفرغة وتسمى عندئـذ البـوليمر بـالبوليمر المتفـرع Branched polymer ويشار عادة الى عدد الوحدات المتكررة Repeating units أو عدد الوحدات البنائية Structural units والتى هى فى الواقع عدد المونـومرات المتحدة فى سلسلة واحدة ، يشار اليها بالمصطلح درجة البلمرة Degree of polymerization ويرمز لها D_p أو X_n وإذا كانت جزئيات البوليمر الواحـد

غير متساوية جميعا فى درجة البلمرة ولذلك يعبر عن درجة البلمرة بمعـــدل درجة البلمرة ويرمز لها بـــ$\overline{D}_p$ أو $\overline{X}_n$.



البوليمر الخيطى Linear polymer



البوليمر المتفرع : Branched polymer

وتكون فى بعض الأحيان درجة البلمرة منخفضة ، وبذلك يكون الوزن الجزيئى للبوليمر قليلا ، وتتراوح درجة البلمرة هـــذه بـــين 10 الـــى 20 ، وعندئذ يطلق اسم أوليجومير Oligomer على هذا النوع من البـــوليمر. أمـــا البوليمرات الصناعية الشائعة فإن درجات بلمرتها عالية وتتراوح بين $\overline{D}_p$ = 100 للصموغ والمعاجين اللاصـــقة ، و D_p = 1000 أو أكثـــر للمطـــاط الصناعى والمواد البلاستيكية الصلبة . وعليه فإن درجة البلمرة مقياس للوزن

الجزيئى للبوليمر حيث يمكننا حساب الوزن الجزيئى للبــوليمر بمعرفــة $\overline{D}_p$ والوزن الجزيئى للمونومر باستعمال العلاقة البسيطة التالية :

الوزن الجزيئى للبوليمر = $\overline{D}_p$ × الوزن الجزيئى للوحدة المتكررة

فمثلا لو أخذنا نموذجا من البولى ستايرين polystyrene الذى له $\overline{D}_p$ = 100 فإن وزنه الجزيئى سيكون :

الوزن الجزيئى = 100 × الوزن الجزيئى للوحدة المتكررة

$$\left[-CH(C_6H_5)-CH_2-\right]_{100}$$

∴ الوزن الجزيئى = 100 × 104 = 10400 ويمكننا التعبير عــن درجــة البلمرة بالنسبة الى عدد الجزئيات البوليمرية فــى أيــة لحظــة *(N)* وعــدد الجزئيات المونومرية عند بداية البلمرة *(N_o)* كما يلى :

$$\overline{D}_p = X_n = N_o / N$$

مصادر البوليمرات Polymer Sources

يمكن الحصول على البوليمرات من مصدرين أساسيين هما :

1- البوليمرات الطبيعية Natural polymers

وهى مركبات مصدرها إما نباتى أو حيوانى ، مثـــال ذلــك الخشب والقطن والمطاط الطبيعي والأصماغ النباتيـــة والصـــوف والجلـــود والشعر والوبر والحرير الطبيعى وجميعها مركبات بوليمرية طبيعية ضرورية لحياتنا اليومية ويمكن الحصول عليها من مصادر نباتية أو حيوانيـــة ومـــن المواد الغذائية التى تعد بوليمرات طبيعية هـــى النشـــا والبـــروتين Protein والسيليلوز Cellulose .

2- البوليمرات المحضرة Synthetic polymers

وهى المـــواد البلاســـتيكية Plastics والمطـــاط Rubber والجلـــود الصناعية Synthetic Leather وأقمشة النايلون Nylons والبـــولى آســـتر Polyesters وبعض الأصباغ dyes والطلائات الواقية Coatings وغيرها . ومن هذا يتضح مدى أهمية هذا الحقل من حقول الكيمياء فى خطـــط التنميـــة وازدهار القطر صناعيا وإقتصاديا. وتدل الإحصائيات التـــى أجريـــت عـــام 1975 فى الولايات المتحدة الأمريكية أن 75% من الكيميائيين يتعاملون مع البوليمرات بصورة مباشرة أو غير مباشرة .

تسمية البوليمرات Polymer nomenclature

البوليمرات الخيطية البسيطة Linear chain polymers

تسمى بأسماء المونومرات المكونة لها ، ويهمل ذكر المجاميع الطرفية فى الجزئية البوليمرية . إن هذا النوع من التســـمية لا يشـــير إلـــى طبيعـــة الجزئيات البوليمرية من حيث مدى تشـــابكها Cross Linking أو تفرعهـــا

Branching . وتتخلص طريقة التسمية هذه بكتابة كلمة بولى (poly) قبل الاسم العلمى للمونومير مع ملاحظة وضع اسم المونومير بين قوسين إذا كان اسما مركبا أو معقدا كما فى الأمثلة التالية :

بولى ستايرين
Poly styrene

$$-\left(CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}\right)_n-$$

بولى (الفا ميثل ستايرين)
poly (alpha-methylstyrene)

$$-\left(CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\right)_n-$$

بولى (كحول الفاينيل)
Poly (vinyl alcohol)

$$-\left(CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}\right)_n-$$

تسمية البوليمرات الناتجة عن التكثف أو الإضافة

تتكون بعض البوليمرات من بلمرة مونومير معين بطريقة التكثف أو أنها تتكون من بلمرة مونومير آخر بطريقة الإضافة . أى يمكن تحضير البوليمر من مونومرين مختلفين مثال ذلك البوليمر أدناه :

$$-\left(O-CH_2-CH_2\right)_n-$$

يسمى مثل هذا البوليمر نسبة الى المونومير $H_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}CH_2$ الذى يحضر منه بتفاعلات الإضافة التى تتم بطريقة فتح الحلقات Ring opening polymerization فعلى هذا الأساس يسمى

بولى أوكسيران Polyoxirane

أو بولى (أوكسيد الايثلين) poly (ethylene oxide)

أما عند اعتباره مشتقا من جلايكول الاثيلين Ethylene glycol وذلك بواسطة تفاعل التكثف المبين أدناه :

$$n\ \underset{OH}{\underset{|}{H_2C}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}} \longrightarrow HO\left(-CH_2-CH_2-O-\right)_n H + (n-1)H_2O$$

فعلى هذا الأساس يسمى البوليمر كما يلى :

بولى (جلايكول الاثيلين) Poly (ethyleneglycol)

أو بولى (1،2-اثيلين داى أول) Poly (1,2-ethylenediol)

تسمية البوليمرات التكثفية

Nomenclature of condensation polymers

أولا: يمكن تسمية البوليمرات التكثفية وكأنها تكونت من انفتاح بعض التراكيب الحلقية المتكونة من المونومير أو المونوميرات المكونة للبوليمر ومن الأمثلة على ذلك البوليمر ذو التركيب التالى :

$$\left(NH-(CH_2)_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\right)_n$$

poly-ε-Caprolactam

بولى (ε-كابرو لاكتام)

فعند تسمية هذا البوليمر يفترض بأنه ناتج من انفتاح الجزئية الحلقية ذو التركيب :

ε-Caprolactam

ε-كابرو لاكتام

وكذلك بالنسبة لتسمية البوليمر ذو التركيب :

$$HO-\left(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_2-O-\right)_n-H$$

Poly(ethylene terphthalate)

بولى (تيرفثالات الاثيلين)

حيث يفترض عند التسمية بأن البوليمر تكون من انفتــاح الاســتر الحلقــى (اللاكتون) ذو التركيب الآتى :

Ethylene terphthalate

تيرفثالات الاثيلين

ثانيا: تسمى بعض البوليمرات التكثفية الناتجة عن تكثف مونومرين أو أكثـــر بذكر اسم المونومرات بعد كلمة (بولى) وبينهما المقطع كـــو (CO) كما فى المثال الآتى :

$$H\!-\!\left(\!\begin{array}{c}H\\|\\N\end{array}\!-\!(CH_2)_6\!-\!NH\!-\!\begin{array}{c}O\\||\\C\end{array}\!-\!(CH_2)_4\!-\!\begin{array}{c}O\\||\\C\end{array}\!\right)_n\!-\!OH$$

بولى (هكسامثيلين ثنائى أمين)-مشترك-أديبيل كلورايد

Poly (hexamethylenediamine)-co-adipylchloride

تسمية الكوبوليمرات

Nomenclature of copolymers

1- تسمية الكوبوليمرات المتكونة عشوائيا

Nomenclature of random copolymer

تسمى البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) المتكونة عشـوائيا مـن بلمرة مونومرين أو أكثر بذكر اسم المونومرات بعد كلمـة بـولى وبينهمـا المقطع كو (Co) فمثلا يسمى الكوبوليمر المتكون من الستايرين والبيوتادايين كما يأتى :

Polystyrene-co-butadiene

بولى ستايرين-مشترك-بيوتادايين

ويسمى الكوبوليمر المتكون من مثيل اكريلات والستايرين كما يأتى :

Poly (methyl methacrylate)-co-styrene

بولى (مثيل ميثا اكريلات)-مشترك-ستايرين

ويمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من ثلاث مونومرات أو أكثر بنفس الطريقة ، فمثلا عند تسمية الكوبوليمر المتكون من الستايرين والبيوتـادايين والاكريلونتريل المعروف تجاريا بمطاط ABS ، كما يأتى :

Poly (styrene-co-butadiene-co-acrylonitrile)

بولى (ستايرين-مشترك-بيوتادايين-مشترك-اكريلونتريل)

2- تسمية الكوبوليمرات المتناوبة

Nomenclature of alternating copolymer

تسمية الكوبوليمرات المتناوبة التى تتناوب فيها المونوميرات فى السلسلة البوليمرية ، تتبع نفس الطريقة المتبعة مع الكوبوليمرات العشوائية التكوين عدا استبدال المقطع (كو) بالمقطع (ALT) من المصطلح Alternative والذى يعنى (متناوب) وتسمى هذه الطريقة بطريقة (كريسا Ceresa) فمثلا يمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من الاثيلين وأول أوكسيد الكربون المتناوبان فى السلسلة البوليمرية كما يأتى :

Poly(ethylene-ALT-Carbonmonoxide)

بولى (اثيلين-متناوب-أول أوكسيد الكربون)

3- تسمية الكوبوليمرات المطعمة

Nomenclature of grafted copolymers

فى الكوبوليمر المطعم الذى يتكون من مونومرين أو أكثر أحدهما يكون السلاسل البوليمرية الرئيسية والآخرون يكونون فروعا مرتبطة بالسلسلة الرئيسية كما مبين أدناه :

```
—A—A—A—A—A—A—A—A—A—Backbone chain
                                    السلسلة الرئيسية
         |
         B
         |
         B   Grafted chain
         |   السلسلة المطعمة
         B
         |
         B
         |
         B
```

عند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطع (Co) الحرف (g) وهو أول حرف من الكلمة (graft) التى تعنى (مطعم) كما فى المثال الآتى :

Poly(styrene-g-acrylonitrile)

بولى(ستايرين–مطعم–أكريلونتريل)

4- تسمية الكوبوليمرات المتكتلة (بلوكية) (Block copolymers)

تتكون سلاسل هذه الكوبوليمرات من (بلوكات) كتل من المونـــومرات المكونة لها مرتبطة بعضها بالبعض الآخر بروابط كيميائية كما مبـــين فـــى المخطط الآتى :

$$—A—A—A—A—B—B—B—B—A—A—A—A—$$

عند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطـــع (–o–) بـــالحرف (b) الذى مصدره المصطلح Block فيمكن تسمية كوبوليمر متكون من بلوكـــات من مونومرين مثل الاكريلونتريل والبيوتادايين ذو التركيب :

$$—\left(CH_2-CH=CH\cdot CH_2\right)_n\left(CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}\right)_m—$$

كما يلى :

Poly(butadiene-b-acrylonitrile)

بولى (بيوتادايين – ب– اكريلونتريل)

التسميات العامة والتجارية :

Common and commercial names

تسمى بعض البوليمرات بأسماء عامة وتجارية للسهولى فمثلا يطلق على البولى اميدات بالنايلون ويشار عادة الى عدد ذرات الكربون فى الحامض والأمين المكونة للبولى أميدات بأرقام تلى كلمة النايلون فمثلا النايلون–6 يعنى بأن البوليمر متكون من الكابرو لاكتام والنايلون–66 متكون من حامض الاديبيك $HOOC–(CH_2)_4–COOH$ Adipic acid وهيكسامثيلين داى أمين $H_2N–(CH_2)_6–NH_2$ Hexamethylenediamine

ويطلق على بولى (كلوريد الفاينيل) الاسم PVC وعلى بولى (رباعى – فلوروواثيلين) التفلون Teflon .

التسميات الكيميائية حسب النظام العالمى للتسمية IUPAC

نظرا لتعقيد التراكيب الكيميائية لبعض البوليمرات فقد وضعت المنظمة المعروفة بالاتحاد الدولى للكيمياء الصرفة والتطبيقية IUPAC عام 1974 نظاما علميا خاصا بتسمية البوليمرات أسوة بالنظام الخاص بتسمية المركبات العضوية الأخرى

فى هذه الطريقة من التسمية يتم اختيار الوحدة المتكررة Repeating unit فى سلسلة البوليمر ويتبع قواعد خاصة فى تسمية الوحدة المتكررة منها:

أ- أن تحتل المجاميع المعوضة (إن وجدت) أصغر المواقع ترقيما .

ب- إذا كانت فى السلسلة البوليمرية ذرات غير الكربون مثل الأوكسجين والنتروجين والكبريت وغيرها فيجب أن تعطى هذه الذرات الأولوية

فى ترقيم ذرات الوحدات المتكررة ، ولكى يمكن تسمية الوحدة المتكررة بمقطع واحد وفى حالة وجود أكثر من نوع من هذه الذرات فى السلسلة الرئيسية فتكون الأفضلية فى الترقيم كما يأتى :
O, S, Se, Te, N, P, As, B, Bi .... الخ

ويتم تحديد مواقع المجاميع المعوضة فى الوحدة المتكررة من خلال ترقيم الوحدة المتكررة متبعا نفس الأسس المعمول بها عند تسمية المركبات العضوية ، فعلى هذا الأساس تتم تسمية البوليمر الآتى :

$$-\!\!\left[\overset{1}{\underset{\displaystyle CH_3}{CH}}\cdot\overset{2}{CH_2}\right]\!\!-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}\cdot CH_2CH\cdot\underset{\displaystyle CH_3}{CH_2}$$

بولى (1-مثيل- اثيلين)

Poly(1-methylethylene)

ويمكن تسمية بولى (تيرفثالات الاثيلين) Poly(ethyleneterphthalate) حسب هذه الطريقة كما يلى :

$$H\!-\!\!\left(O-CH_2CH_2O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right)_{\!n}\!-OH$$

Poly(oxy-ethylene-oxy-terphthaloyl)

بولى (أوكسى اثيلين – أوكسى – تيرفثالويل)

وبهذه الطريقة تسمى البوليمرات ذات التركيب المعقد كالبوليمر أدناه :

$$-\!\!\left(\text{N-pyridine ring}-\text{benzene ring}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2\right)_n\!\!-$$

Poly {2,4-pyridinyl-[4-(2-chloroethyl)-(1,3-phenylene]-(2,4-dioxo-hexamethylene)}

بولى (2،4-بيريدنيل[4-(2-كلوروإيثيل-(1،3-فنيلين]-[2،4-داى أوكسى – هكسامثيلين)

وبشكل عام فهناك نقطتان مهمتان جديرتان بالاهتمام ، الأولى تخص استعمال الأقواس عند تسمية البوليمرات وخاصة فى حالة وجود أسماء متكونـــة مـــن أكثر من مقطع واحد ، فعند تسمية البوليمر :

بولى أوكسيد الاثيلين Polyethyleneoxide $-(-CH_2-CH_2-O-)_n$

أو بولى (أوكسيد الاثيلين)Poly (ethyleneoxide)

فإن التسمية الأولى – بدون استخدام الأقواس – قد لا تعنى البوليمر المعنى ، بل تعنى البوليمر ذو التركيب التالى :

$$\left(H_2\overset{\overset{O}{/\ \backslash}}{C-\!\!-CH_2}\right)_n$$

والنقطة الأخرى الجديرة بالملاحظة هى الإرتباك الحاصـــل مـــن اســـتخدام الأسماء المختصرة للدلالة على أسماء البوليمرات ، فمثلا قد يعبر عن البولى ستايرين بالرمز (PS) ولكن هذا الرمز قد يعنى بولى سلفونات (PS) أو قـــد

يعنى بولى سايلوكسان Polysiloxanes (PS) ... وغيرها لذلك يفضل تجنب استخدام الأسماء المختصرة فى الكتابات العلمية .

العوامل المحددة لصفات البوليمر

Factors affecting polymer properties

هناك ثلاثة عوامل مهمة تتوقف عليها صفات البوليمرات وهى :

الوزن الجزيئى للبوليمر : Molecular weight of polymer

إن المركبات العضوية العادية لا تصلح أن تكون مادة بنائية للأجسام النباتية أو الحيوانية لأنها لا تتحمل الضغط وهى عديمة التماسك أو قليلة! وغالباً ما تكون هشة القوام Brittle ، أما الأجسام المصنوعة من المواد البوليمرية فتمتاز بالمتانة والمقاومة والدوام . فالجزئيات البوليمرية طويلة السلاسل وكبيرة الحجم وبعضها متفرع Branched أو متشابك Crosslinked الأمر الذى يزيد من صلابتها ومقاومتها كما أن باستطاعة الجزئيات البوليمرية الامتداد وإملاء الفراغ فى اتجاه الاحداثيات الثلاث كما أن المركبات البوليمرية تكون مقاومة للذوبان فى المذيبات بسبب أوزانها الجزيئية العالية .

طبيعة السلسلة الجزيئية البوليمرية

ويقصد بطبيعة الجزئية تركيب الوحدات المتكررة وهندستها ونوعية المجاميع العضوية والأواصر الكيميائية التى تتضمنها الوحدة المتكررة . كل

ذلك يؤثر فى الصفات الفيزيائية والكيميائية للمركب بشكل عام ، وعلى سبيل المثال نقول أن البوليمرات التى تحتوى على مركبـات حلقيـة فـى وحداتها المتكررة تكون عادة ذات درجات انصهار عالية ، أو أن البوليمرات التى تحتوى على الرابطة الايثرية C–O–C Ether linkage تمـنح المـادة قابلية المرونة Elasticity وسهولة اللوى Flexibility دون أن تنقطع ، مثل خيوط الأقمشة وكذلك مادة المطاط . أن طبيعة الجزئية البوليمرية هذه ونوعية المجاميع الكيميائية المرتبطة بها تؤثر على مدى قابلية الجزئيات فى تكـوين التراكيب المتبلورة Crystalline structures

القوى الجزيئية Molecular Forces

القوى الجزيئية تصنف الى نوعين :

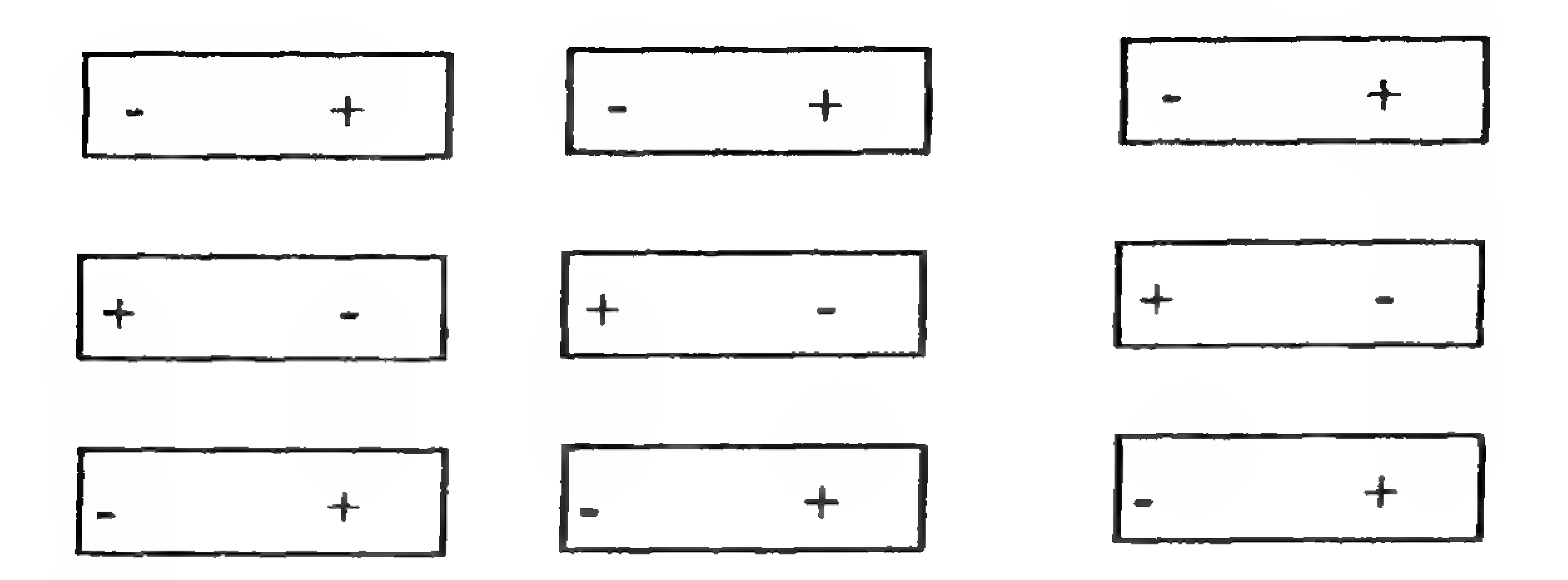
القـوى الضـمنية : أى قـوى تعمـل ضـمن الجزيئـة نفسـها وتسـمى (Intramolecular forces)

القـوى المـؤثرة بـين الجزئيـات : وتسـمى كمـا أسـلفنا قبـل قليـل بـ Intermolecular forces وهى تؤثر بين الجزئيات المتجمعة للمادة الواحدة أو للمواد المختلفة ، أى أن الجزيئة الواحدة تتأثر بما يحيط بها من جزئيـات أخرى وتؤثر هى بدورها عليها ، وهى انواع مختلفة كما يأتى :-

1- تأثير الأقطاب بين الجزئيات Dipole effect :

يظهر هذا التأثير فى الجزئيات القطبية بصورة خاصة مثـل كلوريـد الاثيل $CH_3–CH_2^{\delta+}Cl^{\delta-}$ حيث تكون الجزئيـات مسـتقطبة بسـبب تكـوين الشحنات الجزئية الضعيفة Partial charges والناتجـة عـن اخـتلاف ذرة

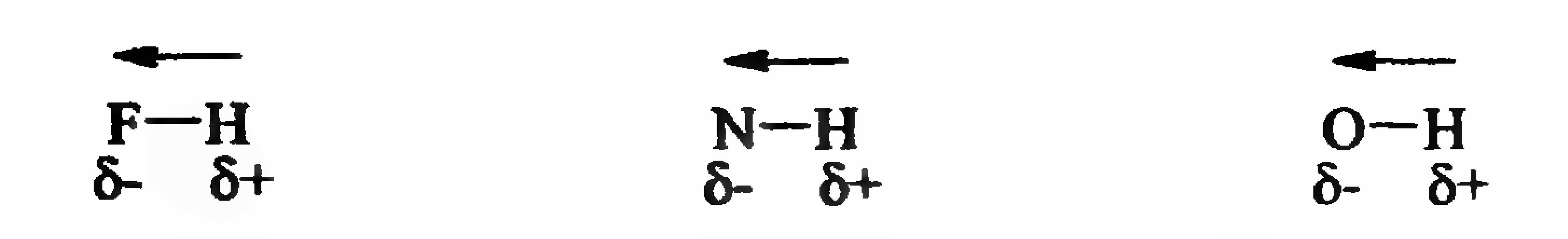
الكلور والكربون فى قابلية جذب الالكترونات . ولذا فإن الجزئيات المستقطبة تترتب فيما بينها بحيث أن النهايات المختلفة فى الشحنة تكون متقاربة والنهايات المتشابهة الشحنة متباعدة ، مثال ذلك جزئيات كلوريد الاثيل الممثلة بالمستطيلات كما يلى :



إن الترتيب المرسوم أعلاه يقلل من الطاقة الكلية للجزئيات ويزيد من ثباتها . ونتيجة لتجاذب الأقطاب المختلفة بين جزئيات المركب القطبى تكون درجات انصهارها ودرجات غليانها عاليتين إذا ما قورنت بالمركبات غير القطبية المقاربة بها بالوزن الجزيئى. والجدير بالذكر أن بعض محاليل البوليمرات لا تترسب فى درجات حرارة الغرفة الاعتيادية بسبب هذه القوى الأيونية التى تماسك الجزئيات بعضها بالبعض الأخر . وعند تسخين محاليل هذه البوليمرات الى درجة حرارة أعلى ، يلاحظ أنها تترسب بسبب تفكيك قوى التجاذب الأيونية المسببة للتماسك وإزالة التنظيم الموجود .

2- الرابطة الهيدروجينية Hydrogen bonding :

تتكون الرابطة الهيدروجينية فى المركبات التى تحتوى جزيئاتها على مجاميع الهيدروكسيل (OH) أو NH أو HF . وتكون هذه المجاميع قوية الاستقطاب بفضل السالبية الكهربية العالية لذرات الأوكسجين والنيتروجين والفلور حيث تستقطب ذرة الهيدروجين جزئيا كما يأتى :



تؤثر الروابط المستقطبة هذه على الجزئية بكاملها حيث تصبح الأخيرة مستقطبة . ففى فلوريد الهيدروجين يلاحظ وجود تجاذب بين جزيئة وأخـــرى بفعل الرابطة الهيدروجينية . ويبلغ مقدار هذا التجاذب حوالى (5) كيلو سعر للمول الواحد وهى طاقة الرابطة الهيدروجينية وتمثل بشكل منقط لتمييزها عن الرابطة العادية .

F—H--F—H--F—H

رابطة هيدروجينية

وبالطريقة نفسها تستطيع جزيئات الماء أو الكحـــول مـــن تكـــوين الـــروابط الهيدروجينية كما يأتى :

H—O(—H)-------H—O—H------O(—H)—H-----O(—H)—H

رابطة هيدروجينية

3- الاستقطاب بواسطة الحث Induced dipole :

عندما تخلط مادتان إحداهما قطبية والأخرى غير قطبية فإن الجزيئـــة القطبية تستطيع استقطاب الجزئيات غير القطبية الواقعة حولها بطريقة الحث. إن هذه الظاهرة هى المسؤلة عن ذوبان اليود فى الكروروفورم على ســـبيل المثال. إن الكلوروفورم مادة قطبية الى حد ما وتقوم باستقطاب جزيئات اليود

المحيطة بها وبذلك يذوب اليود فى الكلوروفورم . إن اليود أحد العناصر ذات الذرات الكبيرة فى الحجم ، ولذلك فإن ذرته لها قابلية كبيـــرة علـــى الاستقطاب بالحث حجمها الكبير ، بينما الذرات الصـــغيرة الحجـــم صـــعبة الاستقطاب بالحث (Induction) .

4- قوى فان درفال Vander waals forces

يمكن تقسيم هذه القوى الى نوعين هما :

1- قوى فان ردفال للجذب Vander waals attraction forces

وتسمى أحيانا بقوى لندن London forces وأحيانا بقوى الانتشـــار Dispersion forces . وتنشأ هذه القوى عن تجاذب الجزئيات فيمـــا بينهـــا بسبب تكوين أقطاب كهربائية مؤقتة على الجزئيات . تنشأ الأقطاب المشحونة والوقتية هذه عن دوران الالكترونات المستمر حول النواة والتى تؤدى الـــى تكوين قطبين مختلفين فى الشحنة بشكل مؤقت لا يلبـــث أن يـــزول لتتكـــون أقطاب جديدة فى مواقع أخرى من الجزيئة . والأقطاب المتكونة هذه والمؤقتة بدورها تستقطب ما يجاورها من الجزيئات بطريقة الحث كما فى الشكل أدناه:

−+−+−+−+−−+−+−
−+−+−+−+−−+−+−

2- قوى فان درفال للتنافر Vander waals repulsion forces

إن الذرات والجزيئات باعتبارها جسيمات صغيرة لها كتل ، ولـــذلك فهى تخضع لقانون نيوتن الخاص بالجذب ، فتوجد بين الذرات والجزئيـــات

المختلفة قوى للتجاذب ، تزداد بزيادة التقارب بينها فـــى المســـافات ، إلا أن العالم فان درفال بين أن الجزئيات والذرات تتقارب فى حدود معينة بحيث تصل الى حد يصبح أى تقارب إضافى يؤدى الى تنافر ، وذلك بسبب تنافر النوى الموجبة للذرات . إن نصف قطر الدائرة المحيطة بالذرة والتـــى عندها يبدأ التنافر بين الذرات المتقاربة تدعى بنصـــف قطـــر فـــان درفـــال (Vander waals's radius) . عند تقارب الذرات من بعضها بحيث تتعـــدى أنصاف أقطار فان درفال يحدث تنافرا يدعى (بقوى فان درفال للتنافر) .

الأسئلة

1- أكتب الصيغة الجزيئية للوحدات التركيبيــة المتكــررة للبــوليمرات التالية: البولى اثيلين ، بولى (كلوريد الفاينيل) ، بولى ستايرين ، بولى (مثيل – ميثاكريلات) ، نايلون 106 ، نايلون 66 ، بولى (تيرفثالات البيوتلين) ، بولى (فثالات الفنيلين) ، بولى (كلوروبرين)

2- عند بلمرة 0.5 مول من الكابرولاكتام وبعد نصف ساعة من التفاعل وجد أن عدد مولات البوليمر فى مزيج التفاعل تســاوى 0.1 مــول أوجد درجة البلمرة عند هذه المرحلة من التفاعل ثم احسب الــوزن الجزيئى للبوليمر المتكون .

3- كيف تختلف الجزئيات البوليمرية الكبيرة عن الغرويات

4- عند بلمرة الاثيلين مع البروبلين للحصول علــى كوبــوليمر . ســم الكوبوليمر الناتج إذا كان :

أ- اعتباطيا Random copolymer
ب- كوبوليمر مطعم Alternative copolymer
ج- كوبوليمر مطعم Graft copolymer
د- كوبوليمر بلوكى Block copolymer

5- اذكر اسم البوليمرات التالية معتمدا على التركيب الكيميائى للبوليمر :

أ-
$$HO\!-\!\left(\!-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-(CH_2)_8-CONH-CH_2-CH_2-CH_2-NH-\right)_n\!-H$$

ب- $HO\text{-}\left[C(=O)\text{-}C_6H_4\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\right]_n\text{-}H$

ج- $\text{-}\left[N(H)\text{-}CH_2CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(=O)\right]_n\text{-}$

د- $\text{-}\left[O\text{-}CH_2CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(=O)\right]_n\text{-}$

ه- $\text{-}\left[CH_2\text{-}CH(F)\right]_n\text{-}$

و- $\text{-}\left[CH_2\text{-}CH(C(=O)\text{-}O\text{-}CH_3)\right]_n\text{-}$

ز- $\text{-}\left[CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\right]_n\text{-}$

ح- $\text{-}\left[CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\right]_n\text{-}$

ط- $\text{-}\left[C_6H_4\text{-}S(=O)_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\right]_n\text{-}$

ي- $\text{-}\left[CF_2\text{-}CF(Cl)\right]_n\text{-}$

ك- $\left[H_2C{-}HC{=}\underset{}{\overset{CH_3}{|}}{CH} \right]_n$

ل- $OCN\left[C_6H_4{-}\underset{H}{N}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}CH_2{-}CH_2O \right]_n H$

م- $-\left(CH_2{-}CH \right)_n-$ ، CH — $O{-}C(=O){-}CH_3$

6- اذكر اسم البوليمرات المذكورة فى السؤال الخامس بطريقة IUPAC

7- ما هى الأسماء التجارية المألوفة للبوليمرات : أ ، ب ، جـ ، د ، و ، ط ، ل ، ن من السؤال الخامس .

8- رتب البوليمرات التالية حسب طاقة التماسك المتوقعة مستندا على التركيب الكيميائي للبوليمر وبين الأساس الذى اعتمد عليه فى الترتيب .

9- كيف تعلل الظاهرة التالية : أن بولى (اكريلونايتريل) يتفكك قبل أن ينصهر .

10- درجة انصهار بولى (كحول الفاينيل) أعلى من درجة انصهار بولى (كلوريد الفاينيل) كيف تفسر ذلك .

11- أن طاقة التماسك فى النايلون 66 أعلى من طاقة تماسك بولى تيرفثالات الاثيلين بين لماذا ؟

الباب الثانى

أنواع البوليمرات وتصنيفها

الباب الثانى

أنواع البوليمرات وتصنيفها

Types of Polymers and their classification

البوليمرات الغير عضوية Inorganic polymers

تكون البوليمرات الغير عضوية على ثلاثة أنواع هى :

البوليمرات الغيرعضوية والعضوية Organic – Inorganic polymers:

ترتبط فى هذا النوع من البوليمرات السلسلة الغير عضوية بمجـــاميع عضوية ومن الأمثلة على هذا الصنف هى بـــوليمرات الســـيليكون Silicon polymers ، وأدناه الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة فى إحدى أنواع هـــذه البوليمرات :

$$HO\!-\!\left(\!-\underset{R'}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O-\right)_n\!-\!H$$

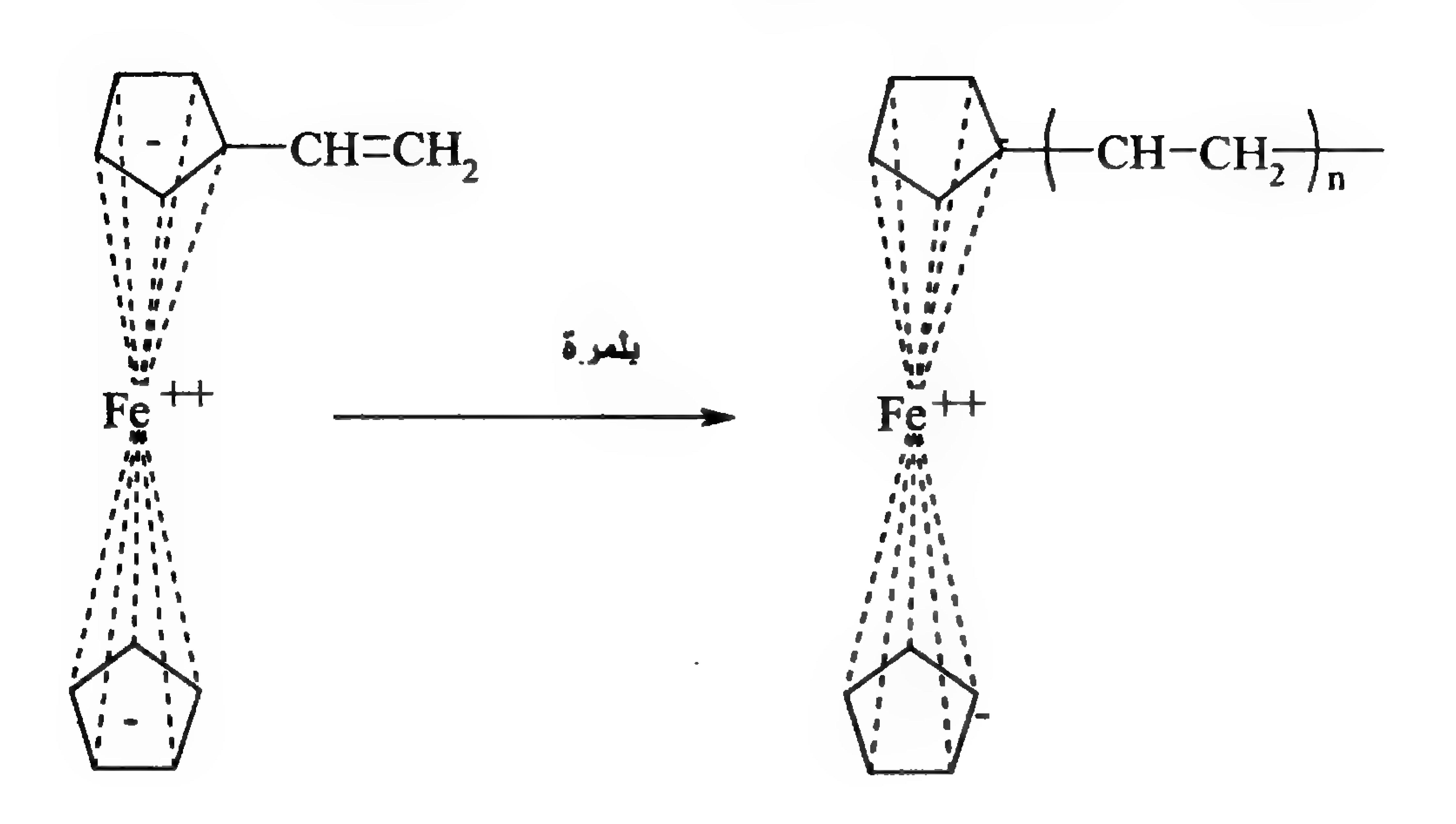
حيث `R, R تمثلان مجاميع عضوية مختلفة

البوليمرات المتضمنة على ارتباطات معدينة

Co-ordination polymers

وتسمى فى بعض المصادر بـــــ Metal chelate polymers حيـــث يدخل أيون معدنى Metal ion ضمن السلسلة البوليمرية العضوية بحيث تكون

الرابطة بين العنصر المعدنى والجزء العضوى من الجزيئة هى رابطة تناسقية Co-ordination bond . ويمكن تحضير هذا النوع من البوليمرات من بلمرة مونوميرات تحتوى على الأيون المعدنى ، ومن الأمثلة على ذلـك المونوميرات الحاوية على الفيروسين Ferrocine كما مبين أدناه :



جـ- بوليمرات لا عضوية بحتة Pure inorganic polymers

تكون سلاسلها الجزيئية البوليمرية عادة من السليكون (–Si–) فقط أو النتروجين (–N–) أو الفوسفور والنتـروجين معـا (–P–N–) أو البـورون والنتروجين (–B–N–).

البوليمرات العضوية Organic polymers

تتكون هذه البوليمرات من وحدات تركيبية عضوية متكررة . وهـذه المركبات ذات أهمية كبيرة صناعيا فى الوقت الحاضر

التصنيف التكنولوجي للبوليمرات

Classification based on Technological aspects

لقد صنفت البوليمرات على أساس صفاتها واستخداماتها التكنولوجيـــة الـــى الأصناف التالية :

البلاستيكات Plastics

وهى مواد بوليمرية صلبة القوام Hard عند درجات الحرارة العاديـــة ولكنها تلين بالحرارة (soften) وتتحول الى ما يشبه العجينة بحيث يمكن تغير هيئتها باليد ، وإذا زيدت درجة الحرارة أكثر فإن المادة اللينة تسيل . وعنـــد التبريد تمر المادة بجميع المراحل السابقة حيث تتصلب تدريجيا حتى تعـــود ثانية لتأخذ الحالة الصلبة ولهذا الســـبب تســـمى هـــذه البـــوليمرات أحيانـــا بالبلاستيكات المطاوعة للحـــرارة Thermoplastics وهنالـــك العديـــد مـــن البوليمرات التجارية التى تقع ضمن هذا الصنف نذكر منها : البولى اثيلـــين Polyethylene ، البـــولى ســـتايرين Polystyrene ، البـــولى كربونـــات Polycarbonates ، البولى (كلوريد الفينيل) Poly(vinylchloride) ، البولى بروبلينPolypropylene وغيرها .

البوليمرات المتصلبة حراريا Thermosetting polymers

يشتمل هذا الصنف على البوليمرات التى تتصـــلب بفعـــل الحـــرارة والضغط أثناء تحويل معاجينها الى الشكل المطلوب فـــى قوالـــب خاصـــة . وتكون هذه البوليمرات معقدة التركيب ومتشابكة Crosslinked الجزئيـــات ، وتمتاز بأنها صلبة القوامHard وعديمة الذوبان فى المذيبات الشـــائعة وذات

مقاومة عالية تجاه الحرارة ، وتكون غير موصلة للحرارة والكهربائية ، لذلك تستعمل عادة فى صناعة المعـدات والأجـزاء العازلـة للحـرارة والكهربائيـة . ويمكـن تحويـل البلاسـتيكات المطاوعـة للحـرارة Thermoplastics الى البوليمرات غير المطاوعة بطرق كيميائية أو فيزيائية مثل إضافة بعض المركبات التى تعرف بمركبـات شـابكة Crosslinking agents الى البلاستيكات ثم تسخينها معا فتحدث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر مكونة بـوليمر متشـابك Crosslinked polymer . أمـا الطـرق الفيزيائية فتتضمن تعريض البلاستيك الى أشـعة ذات طاقـة عاليـة High Energy Radiation تؤدى الى حدوث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر.

الألياف Fibers

وتشمل هذه البوليمرات الصالحة لصناعة الخيـوط المسـتخدمة فـى صناعة الأقمشة والفرش وتكون هذه البوليمرات عادة من النـوع المتبلـور Crystalline polymer وذات قوى تماسـك عاليـة بـين جزئياتهـا مثـل بولى(اكريلونتريل) ويجب أن تتوفر فى هذه البوليمرات مواصفات معينة مثلا درجة انتقالها الزجاجى العالية Glass Transition (T_g) وكذلك قابلية جيـدة للصباغة ، ومنع تكوين الشحنات المستقرة (Static Charges) على الألياف .

البوليمرات المرنة (المطاطية) (Elastomers)

وتشمل هذه على البوليمرات المتمثلة بالمطاط بأنواعه وهـذه تمتـاز بمواصفات خاصة كالاستطالة Extensibility بالضغط وقابليتها على التمـدد والتقلص Resilience or Resiliency.

إن قابلية البوليمرات لإظهار صفة المرونة تعتمد على طبيعة تركيب الجزئيات البوليمرية ذات السلاسل الطويلة المرنة والمتواجدة فى وضعيات ملتفة على بعضها ، وبصورة عامة تكون درجة حرارة الانتقال الزجاجية للبوليمرات المرنة أقل من درجة الحرارة التى تستخدم فيها حيث تكون السلاسل البوليمرية حرة فى الحركة الموضعية .

وهناك أصنافا أخرى من البوليمرات يعتمد تصنيفها على استخداماتها ومن أهم هذه الأصناف البوليمرية ما يأتى :-

1- الأصماغ واللواصق Adhesives
2- المواد الطلائية Coatings
3- الأفلام أو الرقائق البلاستيكية Films
4- والأصباغ البلاستيكية وغيرها .

تصنيف البوليمرات على أساس التفاعلات المؤدية الى تكوينها :

Classification of polymers based on the "Polymerization Reaction".

هناك طرقا مختلفة لتصنيف التفاعلات الكيميائية التى تؤدى الى تحضير البوليمرات . فمن الممكن أن نصنف التفاعلات البوليمرية على أساس النوعية الميكانيكية التى تتم بها التفاعلات ومن الممكن أن يكون التصنيف على طبيعة الجزئيات البوليمرية المتكونة أو غير ذلك .

وسنحاول فيما يلى توضيح هذه الأنواع بتقسيمها الى نوعين كما يلى :

التصنيف القديم للبوليمرات :-

أولا: البــوليمرات الناتجــة مــن تفــاعلات الاضــافة Addition polymers وهى البوليمرات التى تكون الصيغة الجزيئية للوحدة المتكــررة فى الجزئية البوليمرية مماثلة للصيغة الجزيئية للمونومر ، مثال ذلك البــولى ستايرين (poly styrene) الذى ينتج من بلمرة الستارين :

$$H_2C{=}CH(C_6H_5) \longrightarrow -[CH_2-CH(C_6H_5)]_n-$$

الصيغة الجزيئية هى $[C_8H_8]$ الصيغة الجزيئية هى $[C_8H_8]_n$

ثانيا- البوليمرات الناتجة من تفاعلات التكثف

Condensation polymers

وهى البوليمرات التى تنتج من اتحاد المونومرات بعضــها بــالبعض الآخر مع فقدان جزيئة صغيرة لكل جزيئتين من المونومرات المتحدة ببعضها وبذلك فإن الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة فى البوليمر تكون أصغر مــن مجموع الصيغتين الجزيئتين للمونومرين المتحدين ، كما فى المثال الآتى :

$$nH_2N(CH_2)_6NH_2 \quad + \quad HOOC-n(CH_2)_4-COOH \longrightarrow$$

هكسا مثيلين داى أمين حامض الاديبيك

$$H-\left[NH-(CH_2)_6-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right]_n-OH \quad + \quad (2n-1)H_2O$$

Nylon 66 نيلون 66

فالصيغة الجزيئية للبوليمر الناتج poly (hexamethylene adipamide) هى كالاتى : $(C_{12}H_{22}N_2O_2)_n$ بينما الصيغة الجزيئية للمونومر هى $(C_6H_{10}O_4 + C_6H_{16}N_2)$ حيث يمثل يمثـــل $C_6H_{16}N_2$ هكســـامثيلين داى أمـــين ويمثـــل $C_6H_{10}O_4$ حامض الأديبيك . ومجموع ذرات الجزيئة من الأول والجزيئة من الثانى هو $(C_{12}H_{26}N_2O_4)$ ويلاحظ هنا أن صيغة البوليمر يحتوى على عـــدد من الذرات أقل من ذرات المونومرات المتحدة . ويرجع السبب الـــى فقـــدان جزيئة من الماء عند اتحاد كل جزيئة من حامض الاديبيك مع جزيئـــة مـــن هكسا مثيلين داى أمين كما فى المعادلة أعلاه .

التصنيف الحديث للبوليمرات أوالتصنيف المبنى على ميكانيكية نمو السلسلة البوليمرية

Classification based on the mechanism of chain growth

يأخذ هذا النوع من التصنيف للبوليمرات بعـــين الاعتبـــار الصـــفات الفيزيائية والطبيعية للبوليمر الناتج وخاصة الوزن الجزيئى للبـــوليمر الـــذى تعتمد عليه معظم الصفات الميكانيكية والفيزيائية للبوليمرات.

إن طبيعة البوليمر الناتج إذن تعتمد كليا علـــى ميكانيكيـــة تفـــاعلات البلمرة والخطوات التى تتم بها عملية بناء السلسلة البوليمرية ، لذا فإن صفات

البوليمر الناتج تعتمد على ميكانيكية نمو السلسلة Chain growth mechanism وهذا التصنيف يقسم عمليات البلمرة الى نوعين :

أ- البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً Chain growth polymerization

ب- البلمرة ذات النمو الخطوى Step growth polymerization

البلمرة ذات النمو المتسلسل Chain growth polymerization

يمتاز هذا النوع من البلمرة بأن العملية تبدأ بالخطوة الأولى المسماة بخطوة البدء Initiation حيث فيها يتكون المركز الفعال الأولى Active center القابل للنمو والاتحاد بمونومير ثانى وثالث وهكذا فإن المركز الفعال المتكون يكون نشيطا بحيث ينمو بسرعة هائلة جدا حال تكوينه مؤديا الى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة عالية فى الوزن الجزيئى . تمتاز هذه التفاعلات بصورة عامة بأنها تتم بثلاث خطوات أساسيةهى :

1- البدء Initiation

2- التكاثر Propagation

3- الانتهاء Termination

وتكون الخطوات هذه مختلفة فى السرعة وفى الميكانيكية كما أن سرعة خطوة التكاثر propagation تكون أكبر من سرعة الخطوات الأخرى الأمر الذى يؤدى الى تكوين سسلسلة بوليمرية طويلة فى وقت قصير جدا .

ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفاينيل بواسطة الجذور الحرة

Mechanism of free radical polymerization of vinyl monomers

لكى نستطيع توضيح هذه الميكانيكية نأخذ مونومير صيغته الجزيئية $(CH_2 = CH_x)$ حيث x قد تكون –H أو –R أو –$CH=CH_2$ أو Cl أو OH ... أو الخ

تبدأ عملية البلمرة بواسطة الجذور الحرة بوجود بعض المواد البادئة للتفاعل تسمى (البادئات Initiators) وتكون مصدرا لتوليد الجذور الحرة داخل اناء التفاعل ولأجل السهولة يرمز للبادئ بالحرف (I) تتكون الخطوات الثلاث لتفاعل البلمرة بالجذور الحرة كما يأتى :

1- مرحلة البدء **Initiation step** :

وتتضمن تفكك البادئ I مكونا جذورا حرة Free radicals ثم اضافة هذه الجذور الحرة الى جزئيات المونومير مكونة مراكز فعالة (جذور حرة جديدة) :-

$$1 \longrightarrow 2R$$

$$R\cdot + \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{HC}}=CH_2 \longrightarrow R-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\cdot\dot{C}H$$

جذر حر (جذر حر جديد)

مركز فعال (Active center)

2- مرحلة التكاثر **Propagation step** :

وتتضمن هذه المرحلة نمو المركز الفعال وذلك باضافته الى الرابطة المزدوجة مونومرات أخرى كما يأتى :

$$R-CH_2\dot{C}H_{X} + nH_2C=CH_{X} \longrightarrow R\left(CH_2CH_{X}\right)_n CH_2\dot{C}H_{X}$$

السلسلة البوليمرية النامية

3- مرحلة الانتهاء Termination step :

وتتضمن هذه المرحلة اختفاء المراكز الفعالة على السلسلة النامية وانتهائها . وتتم عملية الانتهاء بواسطة تفاعلات مختلفة تسمى بتفاعلات الانتهاء Termination reaction وأهمها ما يلى :

أ- تفاعلات الانتهاء بواسطة ازدواج الجذور الحرة Coupling reaction

$$2R\left(CH_2CH_{X}\right)_n CH_2\dot{C}H_{X} \longrightarrow$$

$$R\left(CH_2CH_{X}\right)_n CH_2-CH_{X}-HC_{X}-CH_2\left(CH_{X}CH_2\right)_n R$$

ب- تفاعلات الانتهاء نتيجة لانتقال السلسلة النامية Chain transfere :

وقد يتم انتقال السلسلة النامية الى المونومير أو الى المذيب أو الى السلسلة البوليمرية نفسها كما مبين فى التفاعلات التالية :

$$R\!-\!\!\left(\!CH_2\underset{X}{\underset{|}{C}}H\right)_{\!n}\!\!-\!CH_2\underset{X}{\underset{|}{\dot{C}}}H + H_2C\!=\!\underset{X}{\underset{|}{C}}H \longrightarrow$$

$$R\!-\!\!\left(\!CH_2\underset{X}{\underset{|}{C}}H\right)_{\!n}\!\!-\!CH_2\underset{X}{\underset{|}{C}}H_2 + H\dot{C}\!=\!\underset{X}{\underset{|}{C}}H$$

انتقال السلسلة النامية الى المونومير

$$R\!-\!\!\left(\!CH_2\underset{X}{\underset{|}{C}}H\right)_{\!n}\!\!-\!CH_2\underset{X}{\underset{|}{\dot{C}}}H + CHCl_3 \longrightarrow$$

$$R\!-\!\!\left(\!CH_2\underset{X}{\underset{|}{C}}H\right)_{\!n}\!\!-\!CH_2\underset{X}{\underset{|}{C}}H_2 + \dot{C}Cl_3$$

<u>انتقال السلسلة النامية الى المذيب Chain transfere to solvent</u>

ويمكن انتقال السلسلة البوليمرية الى البادئ حيث تتحد السلسلة البوليمرية النامية مع الجذر الحر للبادئ. يسمى هذا النوع من الانتهاء (بالانتهاء الأولى للجذر الحر Primary radical termination)

تزيد سرعة تفاعل الانتهاء بهذه الطريقة بزيادة تركيز البادئ وبخفض درجة حرارة البلمرة .

$$R\!-\!\!\left(\!CH_2\underset{X}{\underset{|}{C}}H\right)_{\!n}\!\!-\!CH_2\underset{X}{\underset{|}{\dot{C}}}H + R\!-\!\!\left(\!CH_2\underset{X}{\underset{|}{C}}H\right)_{\!n}\!\!-\!CH_2\underset{X}{\underset{|}{C}}H_2 \longrightarrow$$

$$R\!-\!\!\left(\!CH_2\underset{X}{\underset{|}{C}}H\right)_{\!n}\!\!-\!CH_2\underset{X}{\underset{|}{C}}H_2 + R\!-\!\!\left(\!CH_2\underset{X}{\underset{|}{C}}H\right)_{\!n}\!\!-\!CH\!-\!\underset{X}{\underset{|}{C}}H_2$$

انتقال السلسلة النامية الى جزيئات بوليمرية منتهية

Chain transfere to polymer molecules

ويحدث أحيانا أن يكون انتقال السلسلة الى نفسها ، كما فـــى البــولى اثيلين ومن الجدير بالذكر أن المركز الفعال الجديـــد المتكـــون مـــن جزيئـــة البوليمر قادر على النمو باضافة مزيد من المونوميرات مكونا جزيئة بوليمرية متفرعة .

$$R\sim\sim CH\sim\sim R + (n+1)H_2C{=}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow R\sim\sim\underset{\displaystyle \left(CH_2-\underset{X}{CH}\right)_n-CH_2-\underset{X}{\dot{C}H}}{\underset{|}{CH}}\sim\sim R$$

ج- تفاعلات الانتهاء بواسطة تفاعلات الاضمحلال Disproportionation

وهنا تشترك سلسلتان ناميتان فى هذه التفاعلات فتتحول احداهما الـــى سلسلة منتهية برابطة مزدوجة والأخرى تتحول الى سلسلة بوليمرية مشـــبعة غير قادرة على النمو كما مبين أدناه :

$$R\left(CH_2\underset{X}{CH}\right)_n CH_2\underset{X}{\dot{C}H_2} \longrightarrow R\left(CH_2\underset{X}{CH}\right)_n CH{=}\underset{X}{CH} + R\left(CH_2\underset{X}{CH}\right)_n CH_2\text{-}\underset{X}{CH_2}$$

د- تفاعلات الانتهاء الناتجة عن اضافة عوامل خاصة تنهى السلاسل النامية : (Terminating agents)

هنالك أنواعا مختلفة من هذه العوامل التي بامكانها أن توقف تفاعلات التكاثر او تقلل من سرعتها ، وذلك بتفاعلها مع المراكز الفعالة النامية Growing active centre وتسمى هذه العوامل ب (العوامل المانعة Inhibiting agents) أو الموانع Inhibitor وهناك موادا أخرى تسمى بالعوامل المؤخرة لتفاعلات النمو Retarding agents او المعوقات Retardants . والاختلاف بين هذين النوعين هو في مدى تأثيرهما على تفاعلات النمو ، فالنوع الأول أي الموانع بامكانها أن تتفاعل مع السلاسل النامية وتوقف تفاعلات التكاثر توقفا تاما.

ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفاينيل بواسطة تكوين الايونات الموجبة (كاتايونية) Cationic polymerization of vinyl monomers

يمكن توضيح ميكانيكية بلمرة مونومرات الفاينيل باستعمال مونومير ذو تركيب كيميائي : ($CH_2=CHX$) وذلك عندما تكون X مجموعة واهبة للالكترونات Electron donating group مثل $-OH$ ، $-CH_3$ ، $-C_6H_5$ ، $-OR$ أو غيرها وتتضمن هذه الميكانيكية ثلاث مراحل أساسية مشابهة لما ذكرنا في ميكانيكية البلمرة بالجذور الحرة وهذه الخطوات هي :

1. **مرحلة البدء Initiation :**

وتتضمن هذه المرحلة ارتباط جزيئة البادئ *Initiator* بالمونومير وتكوين مركز فعال بهيئة أيون موجب (كاتيون Cation) ، لذلك فإن البادئ يكون عادة حامض برونستد Bronsted acid أو حامض لويس Lewis acid. ولو فرضنا أن البادئ هو آيون الهيدروجين الآتي من حامض بروتوني مثل HCl أو حامض H_2SO_4 فإن مرحلة البدء تكون كما يأتي :

مرحلة البدء :

$$H_2C{=}\underset{\underset{X}{|}}{C}H + H^+ \longrightarrow H_3C{-}\underset{\underset{X}{|}}{\overset{+}{C}}H$$

Active centerمركز فعال

2. مرحلة التكاثر أو الانتشار propagation step :

وتتلخص هذه المرحلة بإضافة مزيد من المونومر الى المراكز الفعالة وتكون هذه الخطوة سريعة جدا:

$$Y{-}CH_2{-}\underset{\underset{X}{|}}{\overset{+}{C}}H + nH_2C{=}\underset{\underset{X}{|}}{C}H \longrightarrow Y{-}\left(CH_2{-}\underset{\underset{X}{|}}{C}H\right)_n{-}CH_2\overset{+}{C}H$$

سلسلة بوليمرية نامية

3. مرحلة الانتهاء Termination :

تحدث تفاعلات الانتهاء بفقدان بروتون وتكوين سلسلة بوليمرية منتهية برابطة مزدوجة كما يأتى:-

$$Y{-}\left(CH_2{-}\underset{\underset{X}{|}}{C}H\right)_n{-}CH_2\underset{\underset{X}{|}}{\overset{+}{C}}H \xrightarrow{-H^+} Y{-}\left(CH_2{-}\underset{\underset{X}{|}}{C}H\right)_n{-}CH{=}\underset{\underset{X}{|}}{C}H$$

وقد تنتهى فعالية السلسلة النامية من خلال تفاعلات انتقـال السلسـلة Chain transfere وذلك عن طريق انتقال بروتون من السلسلة النامية الـى جزيئة مونومير كما فى المعادلة الآتية :

$$Y-\left(CH_2-\underset{X}{CH}\right)_n-CH_2-\underset{X}{\overset{+}{CH}} + CH=\underset{X}{CH} \longrightarrow$$

السلسلة النامية

السلسلة المنتهية

$$Y-\left(CH_2-\underset{X}{CH}\right)_n-CH=\underset{X}{CH} + H_3C-\underset{X}{\overset{+}{CH}}$$

وتنتهي هذه السلسلة الموجبة عند إضافة أيون سالب قابل للاتحاد بالأيون الموجب .

ميكانيكية بلمرة مونـــوميرات الفاينيـــل بواســـطة تكـــوين الأيونات السالبة

Anionic polymerization of vinyl monomers

إن مونوميرات الفاينيل التى يمكـــن بلمرتهـــا بهـــذه الطريقـــة هـــى المونوميرات المحتوية علـــى مجموعـــة ســـاحبة للالكترونـــات Electron withdrawing ففى حالة استخدام مونومير ذو التركيب الآتى : $CH_2=CH$ ، يجب أن تكون المجموعة X ساحبة للالكترونات مثلا CN أو $CH=CH_2$ أو C_6H_5 أو Cl . والمراحل الأساسية لهذه الميكانيكية هى كما يلى:

1. مرحلة البدء Initiation :

وهى بإضافة البادئ الى جزيئات المونومير وتكوين مراكـــز فعالـــة سالبة الشحنة (أنايونية) . يكون البادئ من نوع قواعد لويس Lewis base أى لها مزدوج الكترونى غير مشترك فى تكوين رابطة ، أو أن القاعـــدة تحمـــل شحنة سالبة مثل أيون OH^- كما فى المعادلات الآتية :

$$H_2C{=}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} + Y \longrightarrow Y{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{\bar{C}H}}$$

البدء Initiation

مركز فعال

حيث يمثل Y^- قاعدة ما تحمل شحنة سالبة

2. مرحلة التكاثر أو الانتشار Propagation step

$$Y-CH_2-\overset{-}{\underset{X}{CH}} + n\, H_2C=\underset{X}{CH} \longrightarrow Y\left(CH_2-\underset{X}{CH}\right)_n CH_2-\overset{-}{\underset{X}{CH}}$$

سلسلة بوليمرية نامية

3. **مرحلة الانتهاء Termination step :**

تتم مرحلة الانتهاء فى هذا النوع من البلمرة بانتقال بروتون من وسط التفاعل الى السلسلة البوليمرية النامية :

$$Y\left(CH_2-\underset{X}{CH}\right)_n CH_2-\overset{-}{\underset{X}{CH}} \xrightarrow{H^+} Y\left(CH_2-\underset{X}{CH}\right)_n CH_2-\underset{X}{CH_2}$$

أو قد يحدث أحيانا أن تفقد السلسلة النامية آيون هيدريد H- مكونة رابطة مزدوجة كما فى المعادلة الآتية :

$$Y\left(CH_2-\underset{X}{CH}\right)_n CH_2-\overset{-}{\underset{X}{CH}} \xrightarrow{-H} Y\left(CH_2-\underset{X}{CH}\right)_n CH=\underset{X}{CH}$$

ميكانيكية البلمرة التناسقية أو المنتظمة فراغيا

Coordination polymerization or sterioregular polymerization

إن ميكانيكية هذه البلمرة لا تزال غير معروفة على وجه الدقة فيما اذا كانت أيونية أوبواسطة الجذور الحرة . ولكـــن المعـــروف هـــو ان البلمرة تتم على سطح العامل الحافز الذى يكون عادة من النوع غير المتجانس Heterogenous catalyst ، وتتم بخطوة واحدة غير أيونية ، ويسمى هـــذا النوع من الميكانيكية بالميكانيكية المنسجمة Conserted mechanism ويمتاز هذا النوع من البلمرة بتكوين بوليمر خيطى قليل التفرع ومنتظم مـــن حيـــث التوزيع الفراغى للمجاميع الكيمياوية حول السلسلة البوليمرية هذا إضافة الى أن البلمرة التناسقية هذه تتم فى درجات حرارة منخفضة.

البلمرة ذات النمو الخطوى Step-Growth polymerization

فى هذا النوع من البلمرة لا يوجد مركز فعال Active center كما هو الحال فى البلمرة ذات النمو المتسلسل ، بل إن كل جزيئة مونومرية بإمكانها أن تتفاعل مع غيرها ، فترتبط جزيئتان لتكوين جزيئة مضاعفة (الثنائى مير) Dimer وقد يرتبط الثنائى مير مع مونومير ثالث لتكـــوين جزيئـــة ثلاثيـــة (الثلاثى مير) Trimer وهكذا كما مبين فى المخطط الأتى:-

ثنائى مير	$M_1 + M_2 \rightarrow M_2$
ثلاثى مير	$M_2 + M_1 \rightarrow M_3$
رباعى مير	$M_2 + M_2 \rightarrow M_4$
رباعى مير	$M_3 + M_1 \rightarrow M_4$
خماسى مير	$M_3 + M_2 \rightarrow M_5$
سداسى مير	$M_3 + M_3 \rightarrow M_6$

سباعى مير	$M_3 + M_4 \rightarrow M_7$ .... etc
بوليمر	$M^n + M^x \rightarrow M_{n+x}$

وتكون هذه التفاعلات بطيئة نسبيا ويمتاز هذا النوع من التفاعلات بأن سرعة تفاعل مونومير مع مونومير اخر تكـون مسـاوية لسـرعة تفاعـل المونومير مع السلسلة البوليمرية المنتهية بالمجموعـة الدالـة Functional Group ، وهذا يؤدى الى تكون عدد كبير من السلاسل البوليمرية المتباينة فى أطوالها . بمعنى آخر أن السلاسل البوليمريـة الطويلـة لا تتكـون الا فـى المراحل الأخيرة من التفاعل . وهنالك عددا كبيرا من البوليمرات يمكـن أن تحضر باستخدام كلتا طريقتى البلمرة أى طريقة البلمرة الخطوية أو طريقـة النمو المتسلسـل فمـثلا يمكـن تحضـير بـولى (ثـايوجلايكولات) poly (thioglycolate) حسب ميكانيكية النمو الخطوى وذلك باسـتعمال حـامض الثايوجلايكوليك كمونومر كما فى المعادلة الآتية:

$$n\,HS-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH \xrightarrow[\Delta]{H^+} H\!\left[S-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\right]_n\!OH + (n-1)H_2O$$

Thioglycolic acid
حامض الثايوجلايكوليك

Poly(thioglycolate)
بولى (ثايوجلايكولات)

كما ويحضر نفس البوليمر حسب ميكانيكية النمو المتسلســـل Chain growth وذلك ببلمرة المونومر ثنائى ثايوكلايكولايد عن طريق فتح الحلقة السداسية كما يأتى :

$$n \; \text{Dithioglycolide} \longrightarrow -\!\!\left[S-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}} \right]_n\!\!-$$

Dithioglycolide
داى تايوجلايكولايد

بولى (ثايو جلايكولات)

إن النايلون 6 يعد من البوليمرات المشهورة ، ويمكن تحضـــيره مـــن الكابرولاكتـــــــام Caprolactam ود-أمينوحـــــــامض الكبرويـــــــك δ-aminocaproic acid كما مبين فى التفاعلين الآتيين :

$$\text{Caprolactam} \longrightarrow -\!\!\left(\overset{H}{\overset{|}{N}}-(CH_2)_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}} \right)_n\!\!-$$

(Nylon – 6) 6– نايلون

$$H_2N-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \longrightarrow$$

δ-aminocaproic acid

$$H-\!\!\left(\underset{H}{N}-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}} \right)_n\!\!-OH + (n\text{-}1)H_2O$$

(Nylon – 6) 6– نايلون

الأسئلة

1. عرف كلا مما يأتى مع مثال:

البوليمرات غير العضوية البحتة – البوليمرات الطبيعية – البوليمرات المتشابكة – البوليمر الخطى .

2. ما هى الأهمية الصناعية للبولميرات الآتية :

راتنج الفينول فورمالدهيد – بولى اكريلونايتريل – البولى ايثلين – بولى فاينيل كلورايد

3. كيف تفسر :

أ- فعالية البنزوكينون كمادة مانعة للبلمرة التى تتم بطريقة الجذور الحرة.

ب- فعالية الفينولات المعوضة بمجاميع الكيل كمواد مانعة للبلمرة.

4. اكتب الفروق الموجودة بين البلمرة الخطوية والبلمرة المتسلسلة بشكل جدول

5. اكتب ميكانيكية مقبولة لتفاعلات البلمرة الآتية بشكل مفصل :

أ-

$$C_6H_5\text{-}HC{=}CH_2 \xrightarrow[\text{nitrile}]{\text{Azobisisobutyro}} \left(CH\text{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}H \right)_n$$

ب- $H_2N-CH_2COOH \xrightarrow{H^+} H\!-\!\left(\underset{H}{N}-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right)_n\!-OH + H_2O$

ج- $H_2C=CH{\cdot}HC=CH_2 \longrightarrow \left[CH_2HC=CH{\cdot}CH_2\right]_n$

د- $H_2C=\underset{H}{C}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OMe + H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}\ Li^+ \longrightarrow \left(CH_2-\underset{COOCH_3}{CH}\right)_n$

هـ- $H_2C=\underset{C_6H_5}{CH} + H_2SO_4 \longrightarrow \left(H_2C-\underset{C_6H_5}{CH}\right)_n$

6. حضر النايلون 6 بميكانيكية الخطوات وكــذلك بميكانيكيـــة البلمـــرة المتسلسلة مع كتابة المعادلات التفصيلية اللازمة .

7. ضع خطأ تحت البوليمرات التكثيفيـــة وخطـــين تحـــت البـــوليمرات الإضافية وثلاثة خطوط تحت البوليمرات التى تخضع الى الصـــنفين فى آن واحد ، اكتب الصيغة الجزيئية لكل بوليمر :

بولى (بروبيلين)poly (propylene)، بولى (اثيلين) poly(ethylene) ، نايلون -6 ، بولى (ستايرين) ، بولى (فيرفثات الاثيلين) ، بولى (أوكسيد الاثيلين) poly (ethylene oxide)، بولى (اسيتالدهيد) ، بولى (كـــايرو لاكتام) poly (caprolactam)، بـــولى سايلوكســـان poly(siloxane) ، بولى (اكريلونايتريل) poly(acrylnitrile)، بولى (هبتـــامثيلين) (أديـــب أمايد) poly (heptamethylene adipamide)، بولى (مثيل ميثاكريلات)

بـولى (ارا زايلينيلـين) -poly (methylmetha crylate) ، poly (p
xylenylene) ، بولى (تيترا فلوروانثيلين) poly (Tetra fluoro
ethylene) ، بولى (جلايكول الاثيلين) poly (ethylene glycol) ، بولى
(أوكسيد الفنيلين) poly (p-phenylene oxide) ، بـولى (ايزوبـرين) ،
بولى 1،4-بيوتادايين poly(1,4-butadiene) ، بولى (خلات الفاينيل) ،
بولى (كحول الفاينيل) poly (vinyl alcohol).

8. من البوليمرات المذكورة فى السؤال السابق مـا يمكـن تحضـيرها بواسطة التفاعلات التى تصنف ضمن ميكانيكية النمو المتسلسل ومنها ما تصنف ضمن ميكانيكية النمو الخطوى اكتب المعادلات الخاصـة بتحضير كل بوليمر .

9. نظم جدول مقارنة بين البوليمرات التكثفية وبوليمرات الاضافة مـن حيث :

أ- الوحدة التركيبية المتكررة .

ب- نمو السلسلة البوليمرية

ج- سرعة تفاعل البلمرة

د- تغير الوزن الجزيئى

10. كيف تختلف مرحلة الانتهاء فى البلمرة الانايونية عما هى عليه فـى البلمرة الكاتايونية .

الباب الثالث

عمليات البلمرة وظروفها والوزن الجزئى للبوليمرات

الباب الثالث

عمليات البلمرة وظروفها والوزن الجزيئي للبوليمرات

Polymerization And Polymerization Conditions and Molecular Weights of Polymers

يمكن تقسيم طرق وظروف البلمرة إلـــى نـــوعين رئيســـيين همـــا : البلمرة المتجانسة Homogenous Polymerization والبلمرة غير المتجانسة Heterogeneous Polymerization .

البلمرة المتجانسة Homogenous Polymerization

تتم هذه البلمرة عادة فى وسط متجانس واحد كالسائل أو الصـــلب أو الغاز ، والطورين الأخيرين يعتبران ذو أهمية محدودة على النطاق الصناعي. وتشتمل البلمرة المتجانسة على تقنيتين Techniques أساسيتين هما : بلمرة الكتلة وبلمرة المحاليل .

بلمرة الكتلة Bulk Polymerization

تتلخص هذه العملية بتسخين المونومير الذي يكون عادة بهيئة ســـائل بوجود كميات ضئيلة من العوامل البادئة Initiators ، ثم يسخن المونـــومير

إلى درجة حرارة معينة وذلك بوضع المزيج فى حمام مثبت لدرجة الحــرارة إلى أن تحدث البلمرة بالسرعة المطلوبة ، فيتحول المونومير إلى بوليمر. إن بلمرة الكتلة تلائم المونوميرات التى تكون بوليمراتها ذائبة في مونومراتها كما هو الحال فى تحضير البولي ستايرين والبولي (مثيل مثيا اكريلات) وغيرهما ، من أمثلة ذلك هو تحضير بــولي (كلوريــد الفاينيــل) وبــولي (كلوريــد الفاينيليدين) وبولي (اكرلونتريل) وبولي (كلوروزاي فلورو اثيلين) حيث أنها جميعاً لا تذوب فى مونوميراتها .

أن بلمرة الكتلة ملائمة لتحضــير البــوليمرات التكثفيــة أكثــر مــن البوليمرات ذات النمو المتسلسل وذلك لأن تفاعلات الإضافة بصورة عامــة تمتاز بتحرير حرارة شديدة Exothermic أكثــر مــن تفــاعلات التكثــف Condensation reactions ، وبالتالي فإن عملية التبريد تكون أكثر سهولة فى البوليمرات التكثفية .

<u>بلمرة المحاليل Solution Polymerization</u>

إن هذه الطريقة مناسبة لبلمرة مونوميرات الفاينيــل وذلــك لســهولة التبريد وانتقال الحرارة المتولدة فى مزيج البلمرة إلى الوسط المبرد Cooling medium ، كما أن البوليمر المتكون من عملية البلمرة يذوب فــى المــذيب ويكون المحلول الناتج ذو لزوجة متوسطة تسمح بالتحريك وسهل التبريــد ، وتعد هذه الطريقة مفضلة عندما يراد تحضير البوليمرات بشكل محاليل حيث لا حاجة للتخلص من المذيب مثال ذلك بعض البــوليمرات المســتخدمة فــى صناعة الأصباغ واللواصــق Adhesives ومــواد الطــلاء Coatings أو إضافات للأصباغ Dye additives ، أو استعمال محاليل البوليمرات لتحويلها إلى بوليمرات أخرى ، مثال ذلك محلول البولي (خلات الفاينيل) poly (vinyl

الذي يمكن تحويله إلى بولي (كحول الفاينيل (poly (vinyl acetate) alcohol) .

يجب اختيار المذيب المناسب عند البلمرة فى المحاليل بحيث لا يشترك المحلول فى التفاعل ، ويكون رخيص الثمن وغير سام ، إضافة إلى ثباته الكيميائي واعتدال درجة غليانه . كما ويجب أن يكون مذيباً مناسباً لكل من البوليمر والمونومير والبادئ (Initiator) .

البلمرة غير المتجانسة Heterogeneous Polymerization

تتضمن هذه البلمرة وجود أكثر من طور فى وسط البلمرة فقد يكون المونومير فى حالة غازية ووسط البلمرة فى الحالة السائلة والبوليمر المتكون قد يكون فى الحالة الصلبة وتشمل هذه البلمرة على تقنيات عدة أهمها ما يأتي:

البلمرة فى العوالق Suspension Polymerization

يقصد بالبلمرة فى العوالق ، البلمرة التى تجرى فى الوسط المائي . يكون فيها المونومير منتشراً فى الوسط المائي على هيئة قطيرات صغيرة Dropleters وبذلك فإن المحلول المتكون لا يكون حقيقياً وإنما عالقاً Suspension . أما البوليمر المتكون فيكون بهيئة طور صلب غير ذائب فى الوسط المائي . وفى هذا النوع من البلمرة يكون البادئ مذاباً فى المونومر داخل القطيرة الواحدة ، فتسلك كل قطيرة مونومير وكأنها بلمرة كتلة مصغرة لوحدها.

إن البوليمر المتكون فى هذا النوع من البلمرة يكون بهيئة حبيبات بوليمرية صغير الحجم يسهل فصلها عن مزيج التفاعل بواسطة الترشيح ، ثم

يتم غسلها بالماء لغرض التخلص من المواد المثبتة للعالق ، وبعد تجفيف الحبيبات البوليمرية تصبح ملائمة لتصنيع البوليمرات . وقد اتبعت هذه الطريقة فى تحضير العديد من البلاستيكات وعلى نطاق تجاري منها البولي ستايرين ، وبولي (مثيل ميثا اكريلات) ، وبولي (كلوريد الفاينيل) ، وبولي (كلوريد الفاينيليدين) Poly (vinylidine chloride) وبولي (اكريلونتريل)Poly(acrylonitrile).

البلمرة فى المستحلبات Emulsion Polymerization

تشبه البلمرة فى المستحلبات بلمرة العوالق من حيث سهولة تبريد مزيج التفاعل واستخدام الماء فى الغالب كوسط للانتشار Dispersion medium ، إلا أنها تختلف كلياً عنها من حيث ميكانيكية البلمرة ومحتويات مزيج البلمرة . يتكون مزيج البلمرة المستحلبة من الوسط الانتشاري كالماء ، والبادئ الذي يكون عادة من النوع الذائب فى الماء ، مثال ذلك بيرسلفات الامونيوم Ammonium persulphate وبعض مركبات الأزو وغيرها ، ويحتوى الوسط المائي على مادة مستحلبة Emulsifying-agent وتكون عادة محلولاً صابونياً .

ووجد أن جزيئات المادة الصابونية ترتب نفسها على شكل جسيمات غروية صابونية Micelles مختلفة الحجوم . وتكون نهايتها المحبة للماء Hydrophilic إلى الخارج ، ونهايتها الرافضة للماء hydrophobic إلى الداخل . هنالك أنواعاً مختلفة من هذه المواد المستحلبة قد تكون ايونية مثل :

1- كبريتات الالكيل
2- كبريتات الأريل Alkyl aryl sulphate

وغيرها . ولهذه الطريقة أهمية خاصة إذ يمكن تحضير البوليمرات عند درجات حرارة عادة إلا أنها تقتصر فقط على تفاعلات البلمرة السريعة كتفاعلات هاليدات الأحماض Halides مع الكحولات الثنائية الهيدروكسيل أو مع المركبات الثنائية الأمين ، لتكوين البولي استرات والبولي اميدات على التوالي . تتم هذه البلمرة عادة بين مونوميرين يكونان بشكل محلولين مختلفين الواحد عن الآخر وغير قابلين للامتزاج Immiscible بسبب عدم امتزاج السائلين المستخدمين لإذابة المونومرين كأن يكون أحدهما وسطاً مائياً والأخر مذيب عضوي ، فتتم البلمرة عادة عند ملتقى سطحي السائلين .

البلمرة في الطور الغازي Gas phase polymerization

إن هذه الطريقة قليلة الاستخدام فى البلمرة ، وتتلخص بامرار المونومر أو المونومر الغاز إلى غرفة التفاعل وتبدأ البلمرة بواسطة إمرار أشعة فوق البنفسجية فيتكون البوليمر حالاً مكوناً ضباباً لا يلبث أن يترسب . ويمكن استخدام الطريقة هذه لبلمرة المونومرات المحتوية على مجموعة الفاينيل مثل كلوريد الفاينيل أو الاثيلين .

البلمرة الترسيبية Precipitation Polymerization

وهى حالة خاصة من حالات بلمرة المحاليل أو بلمرة الكتلة . إن البوليمر المتكون فى هذه الطريقة يترسب لأنه لا يذوب فى المونومر أو فى المذيب . وعند ترسيب البوليمر يأخذ معه أحياناً بعض السلاسل المستمرة فى النمو بعد الترسب نظراً للاحتمال الضعيف لانتهائها وهى محاطة بسلاسل جزيئية بوليمرية قليلة الحركة . من الأمثلة المعروفة على هذه الطريقة بلمرة الستايرين فى الكحولات والمثيل مثيا اكريلات فى الماء ، وتحدث هذه العملية

أثناء بلمرة الكتلة لكلوريد الفاينيل أو لكلوريد الفاينيليدين حيث يترسب البوليمر الناتج بسبب عدم ذوبانه فى المونومر .

ثانياً : الوزن الجزيئي للبوليمرات

إن مفهوم الوزن الجزيئي فى البوليمرات يختلف اختلافاً كبيراً عن الوزن الجزيئي للمركبات العضوية أو اللاعضوية ، وذلك لأن السلاسل البوليمرية تتباين فى أطوالها أى أنها سلاسل غير متجانسة من حيث الوزن الجزيئي ولهذا السبب يقصد بالوزن الجزيئي للبوليمرات عادة معدل الأوزان الجزيئية Average molecular weights وليس وزن جزيئي مطلق .

إن استخدام أجهزة مطياف الكتلة Mass-spectrometry تكون مناسبة فقط لتعيين الأوزان الجزيئية العالية جداً ، وأن قسماً من هذه الأجهزة قد لا تصلح لتعيين الأوزان الجزيئية التى تتطلب أن تكون المادة هذه متطايرة Volatile فى درجات حرارية مناسبة وعليه فإن إستعمالها فى تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات قليل الأهمية ، نظراً لأن البوليمرات تكون عادة غير متطايرة . وتستخدم فى تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات طرق وأجهزة عديدة مثل الازموميترات Osmometers والطرق العديدة المعتمدة على تشتت الضوء Light scattering ، وقياس اللزوجة Visometry ، والطرق المعتمدة على قوة الطرد المركزية Ultracentrifugation . ويعبر عن الوزن الجزيئي للبوليمرات بدلالات مختلفة اعتماداً على خصائص بوليمرية معينة وعلى الطريقة المستخدمة فى تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر .

وتوجد الآن ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات ، وأبسطها وأكثرها تداولاً هو المعروف بالمعدل العددي للوزن الجزيئي للبوليمر ويرمز

له بـ $\overline{M}_n$ Number Average molecular weight ويعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئي على عدد السلاسل الجزيئية دون الاهتمام بأوزانها .

أما النوع الثاني من الأوزان الجزيئية للبوليمرات فتستند إلى أوزان أو كتل السلاسل البوليمرية وليس عددها ويسمي هذا النوع من الأوزان الجزيئية بالمعدل الوزني للوزن الجزيئي weight average molecular ويرمز له بـ M_v .

وهناك نوع ثالث من الوزن الجزيئي يعتمد على لزوجة محاليل البوليمر ولذا يسمي أحياناً بالمعدل اللزوجي للوزن الجزيئي Viscosity average molecular weight وهو أكثر دلالة على الوزن الجزيئي الحقيقي من $\overline{M}_n$ ويرمز له بـ $\overline{M}_w$.

إن قيم الأوزان الجزيئية المختلفة للبوليمر تتباين بتباين الطرق المتبعة فى تعيينها ، الطرق المعتمدة على الخواص الكمية للمركب Colligative properties

1- انخفاض درجة التجمد
2- الارتفاع فى درجة الغليان
3- الضغط الازموزي

وتستخدم لتعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي $\overline{M}_n$ لأن هذه الطرق تعتمد أساساً على حساب عدد السلاسل البوليمرية من فئة كل وزن جزيئي أى

أن $\overline{M}_n$ هو النسبة بين الوزن الكلي للبوليمر إلى العـدد الكلـي للجزيئـات البوليمرية :

$$M_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

حيث أن N_i هو عدد الجزيئات التى لها وزن جزيئي M_i .

أما عند استعمال الطرق المعتمـدة علـى تشـتت الضـوء Light Scattering أو على قوة الطرد المركزية Ultracentrifugation فى تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر فإن هذه الطرق تعين ما يسـمي بالمعـدل الـوزني للوزن الجزيئي $\overline{M}_w$ وذلك لاعتماد الطريقتين على كتلة الجزئيـات ولـيس عددها . ويمكن التعبير عن هذا النوع من الوزن الجزئي بالتعبير الرياضـي التالي :

$$M_w = \sum W_i M_i$$

حيث أن W_i يمثل الكسر الوزني weight fraction للجزيئات التى لها وزن جزيئي M_i نسبة إلى الوزن الكلي للجزيئات .

ويمكن التعبير عن $\overline{M}_w$ بالتعويض عن قيمة W_i

التى تساوي = $\frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i . M_i}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

أما المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي $\overline{M}_v$ ، فيعتمد فى تعيينـه علـى قيـاس لزوجة المحلول ويعبر عنه رياضياً كما يلي :

$$\overline{M}_v = \left[\sum W_i N_i^a\right]^{1/a}$$

حيث أن W_i يمثل الكسر الوزني وبالتعويض عنه تحصل على

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i M_i}\right]^{1/a}$$

حيث أن a ثابت يتراوح قيمته بين 0.9-0.5 وعندما تصبح a=1 فيصبح عندئذ المعدل اللزوجي $\overline{M}_v$ مساوياً للمعدل الوزني $\overline{M}_w$ ،

لذلك فإن معدل الوزن الجزيئي اللزوجي يكون دائماً أقل من المعدل الوزني للوزن الجزيئي $\overline{M}_w$ وبشكل عام تتدرج القيم الثلاثة للوزن الجزيئي للبوليمر بالشكل التالي $\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w$ ويسمى المعدل العددي $\overline{M}_n$ للوزن الجزيئي فى بعض الأحيان بالمعدل الحسابي وتسمى النسبة $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ بنسبة انتشار الوزن الجزيئي للبوليمر (MWDR) Molecular weight distribution ratio .

أما عندما يكون البوليمر ضيق الانتشار Narrow distribution أى أن السلاسل البوليمرية متقاربة فى الأطوال فعندئذ تصبح $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ قريبة من الواحد وتصبح قيم $\overline{M}_w$ ، $\overline{M}_n$ ، $\overline{M}_v$ متساوية تقريباً .

التعيين الكمي للمجاميع النهائية فى السلاسل البوليمرية

End group-analysis

يمكن تعيين المعدل العددي للوزن الجزئي $\overline{M}_n$ للبوليمرات التى تنتهي سلاسلها بمجاميع كيميائية قابلة للتحليل الكمي بطرق كيميائية أو فيزيائية مناسبة وإن معظم طرق التحليل المتوفرة حالياً تقتصر على تعيين الأوزان

الجزيئية المنخفضة نسبياً أى أقل من 25.000، وذلك لأن تركيز المجاميع النهائية فى البوليمرات العالية الوزن الجزيئي يكون قليلاً نسبياً الأمر الذي يصعب تحليله كمياً بدقة .

يمكن تعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي للبولي استرات التى تنتهي سلاسلها بمجاميع الكاربوكسيل والهيدروكسيل القابلتان للتحليل الكمي بواسطة المعايرة Titration وذلك بوزن كمية من البوليمر وإذابته فى مذيب مناسب قابل للامتزاج بالماء مثل الاسيتون أو الفيوران المهدرج ثم معايرة المحلول بمحلول قياسي Standard solution لقاعدة مناسبة مثل هيدروكسيد الصوديوم باستخدام الفينوفثالين كدليل لتعيين نقطة انتهاء التفاعل . وبذلك يمكن تعيين عدد الملي مكافئات Milliequivalents للكاربوكسيل فى وزن معين من البوليمر .

أما عدد الملي مكافئات من الهيدروكسيل فيمكن تعينها بتفاعل الأستلة Acetylation للبوليمر وذلك بمفاعلة كمية معلومة من حامض الخليك اللامائي مع وزن معين للبولي استر ثم تعيين كمية حامض الخليك المتحررة من التفاعل بالمعايرة مع قاعدة عيارية . كمية القاعدة اللازمة لمعادلة حامض الخليك المتحرر تكون مكافئة لمجاميع الهيدروكسيل فى البوليمر ، ومن هذه النتائج يمكن حساب المعدل العددي $\overline{M}_n$ بالشكل الآتي :

عدد مولات البوليمر/جم =

$$\frac{\text{عدد الملي مكافئات للكاربوكسيل + عدد الملي مكافئات للهيدروكسيل}}{2 \times 1000 \times \text{وزن البوليمر بالجرامات}}$$

$$\text{المعدل العددي للوزن الجزيئي } \overline{M}_n = \frac{1}{\text{عدد مولات البوليمر / جرام}}$$

ويمكن تعيين مجاميع فعالة أخرى بطريقة المعايرة كمجاميع الأمينو في البولي اميدات ومجاميع الايبوكسي Epoxy group في راتنجات الايبوكسي Epoxy resin وغيرها . كما يمكن تعيين المجاميع النهائية في سلاسل البوليمر بالطرق الطيفية Spectroscopy أيضاً ، مثل تعيين مجاميع الهيدروكسيل أو الروابط المزدوجة أو مجاميع الكاربوكسيل بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء كما يمكن الاستعانة بقياس النشاط الاشعاعي وتحليل العناصر Elemental analysis في تعيين المجاميع النهائية في سلاسل بوليمرية خاصة .

تعيين المعدل الوزني للوزن الجزيئي $\overline{M}_w$

Determination weight average molecular weight

تعتمد طرق قياس المعدل الوزني للوزن الجزيئي على كتلة الجزيئات وليس على عدد الجزيئات فالجزيئات الكبيرة تكون لها التأثير الجوهري على الوزن الجزيئي ، أما الجزيئات الصغيرة فيكون تأثيرها قليل جداً على هذا النوع من الوزن الجزيئي .

أولاً : قياس المعدل الوزني للوزن الجزيئي بواسطة تشتت الضوء :
Determination of $\overline{M}_w$ by Light scattering

تعتمد هذه الطريقة على فقدان الاشعاع الضوئي جزءاً من طاقته بسبب الامتصاص Absorption أثناء مروره عبر المذيب أو المحلول وتتحول هذه الطاقة الممتصة إلى حرارة ، إضافة إلى ذلك فإن الضوء المار يعاني تشتتاً بسبب عدم التجانس الذي يحدث لمحلول البوليمر ويعتمد مقدار تشتت الضوء

على عدة عوامل منها تركيز المحلول واستقطابية الجزيئات المشتتة للضـوء نسبة إلى جزئيات المذيب وحجم الجزيئات المشتتة للضوء . يتناسب تشـتت الضوء مع مربع سـعة التـردد الالكترونـي Amplitude of electronic vibration للجزيئات .

من ناحية أخرى يعتمد قياس معامل الانكسار على تركيـز المحلـول وسعة التردد الالكتروني وعليه يمكن استنتاج معامـل السـعة Amplitude factor بالربط بين المعادلات المعتمدة على تشتت الضوء ومعامل الانكسار ، حيث يمكن التعبير عن سعة Amplitude الضوء المتشتت كما يلي :

$$tt = H_c\, M_w$$

حيث أن ثابت التناسب H الذي يعود إلى تغيير معامل الانكسـار (n) مـع التركيز c يساوي :

$$H = \frac{32\pi^3 n^2{}_0 (dn/dc)^2}{3\lambda^4 N_0}$$

حيث :

t مقدار التعكر Turbidity الناجم عن الضوء المتشتت .

λ الطول الموجي للضوء الساقط .

N_0 عدد افوجادرو Avogadros' number .

dn/dc تغيير معامل الانكسار مع التركيز .

ثانياً تعيين $\overline{M}_w$ بالطرق المعتمدة على قوة الطرد المركزية الخارقة

Determination of $\overline{M}_w$ by Ultracentrifugation

تعتمد هذه الطريقة على القاعدة التى تقول بأن الجزيئات البوليمرية تحت تأثير القوى المركزية تتوزع حسب وزنها الجزيئي بالاتجاه العمودي على محور الدوران ، أى أن تحدث حالة إتزان بين الحركة البراونية Brownian motion ومجال القوى المركزية ويسمي هذا الانتشار أو التوزيع للجزيئات بالتركيد Sedimentation وأن سرعة التركيد تتناسب مع الوزن الجزيئي .

ولقد وجد فى هذة الطريقة يتم قياس تركيز محلول البوليمر باستمرار بواسطة قياس معامل الانكسار أو بالطرق الضوئية .

وهذه الطريقة لتعيين المعدل الوزني $\overline{M}_w$ فتعتمد على تشغيل جهاز السنترفيوج Centrifuge بسرعة عالية نسبياً (أى بحدود 70.000 دورة فى الدقيقة) ثم ربط العلاقة بين سرعة التركيد ومعدل الوزن الجزيئي تسمي هذه الطريقة بطريقة سرعة التركيد Sedimentation velocity method . وتتغير سرعة التركيد بدلالة ثابت التركيد S الذي يعتمد على كتلة الدقائق بواسطة العلاقة التالية :

$$S = \frac{1}{W^2 r}\frac{dr}{dt} = \frac{m(1-\bar{v}\rho)}{f}$$

حيث أن m يمثل كتلة الجزيئة وf يمثل معامل الاحتكاك Frictional coefficient بالنسبة للبوليمرات الحلزونية Coiled polymers توجد هنالك

علاقة بين f ومعامل الانتشـــار Diffusion Coefficient عنـــد التخفيـــف اللانهائي Infinite dilution :

$$D = \frac{KT}{f}$$

عندئذ يمكن حساب الوزن الجزيئي $\overline{M}_w$ من المعادلة التالية :

$$\frac{D}{S} = \frac{RT}{\overline{M}_w\left(1 - \bar{v}\rho\right)}$$

تعتبر هذه الطريقة أكثر ملائمة لتعيين المعدل الوزني للوزن الجزيئي بالنسبة للبوليمرات الطبيعية الأحادية الانتشار مثل البروتينات وتعطـــي هـــذه الطريقة إضافة إلى قيم $\overline{M}_w$ معلومات مفيدة عن انتشار الوزن الجزيئي .

تعيين المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي ($\overline{M}_v$)

Determination of viscosity average molecular weight

يقصد باللزوجة بشكل عام المقاومة ضد الانسياب Flow resistance لجزيئات السائل من قبل بعضها البعض . نظـــراً لكـــون لزوجـــة المحاليـــل البوليمرية المخففة عالية نسبياً مقارنة بلزوجة محاليـــل المـــواد ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة فقد استغلت هذه الخاصية فى تعيـــين الأوزان الجزيئيـــة للبوليمرات ويسمي الوزن الجزيئي الناتج من هذه الطريقـــة بمعـــدل الـــوزن الجزيئي اللزوجي ($\overline{M}_v$) Viscosity average molecular weight إن هذه الطريقة فى قياس الوزن الجزيئي هى نسبية Relative إذ أنها تعتمد علـــى قياس الزمن الذي تستغرق كمية معينة من المحلول للانسياب خـــلال انبـــوب شعري (t) Capillary tube نسبة إلى الوزن المستغرق لانسياب نفس الكمية

من المذيب (t_o) فى نفس درجة الحرارة وهنالك تعابير متعددة تستخدم للتعبير عن لزوجة المحلول ، أهمها ما يلي :

1- اللزوجة النسبية (η_{rel}) $\frac{t}{t_0}$

2- اللزوجة النوعية (η_{sp}) $\frac{t}{t_0} - 1 = \frac{t - t_o}{t_0}$

3- اللزوجة المختزلة (η_{red}) $\frac{\eta_{spec}}{c} = \frac{t - t_o}{t_o c}$

4- العدد اللزوجي اللوغارتمي

$$\eta_{inh} = \frac{Ln\eta_{rel}}{c}$$

5- اللزوجة الجوهرية [η] $\left(\frac{t - t_0}{t_0 c}\right)_{c \to 0}$

حيث أن t_o هو الزمن المستغرق لانسياب كمية معينة من المذيب و t هو الزمن المستغرق لانسياب نفس الكمية من المحلول ذو التركيز c .

ويتم قياس الوزن الجزيئي بهذه الطريقة بقيـاس الـزمن المسـتغرق لانسياب كمية معينة من المحلول ذو تراكيز مختلفة وذلك بتخفيف المحلـول بإضافة كميات معينة من المذيب ومزج المحلول جيداً فى الجهاز .

وكما يجب أن تجرى هذه القياسات عندما يكون الجهاز مغموراً فـى حمام ذو درجة حرارية ثابتة (±0.01°م) . ويرسم العلاقة البيانية بين اللزوجة المختزلة η_{red} والتركيز يمكن الحصول على علاقة بيانية . عندما تكون c = صفر نحصل على قيمة للزوجة الجوهرية [η] ، ويمكـن حسـاب الـوزن الجزيئي للبوليمر من اللزوجة المحددة باسـتخدام معادلـة مـارك-هوينـك Mark-Huink .

$$[\eta] = KM^a$$

حيث أن a و K ثوابت تعتمد على طبيعة البوليمر والمذيب ودرجة الحـــرارة ويعبر عنها عادة بشكل أكثر عملياً كما يلي :

$$\log[\eta] = \log K + a \log \overline{M}_v$$

ويبين الجدول التالي قيم الثوابت a و K لبعض البوليمرات المهمة صناعياً .

جدول قيم الثوابت K و a لمعادلة مارك – هوينك لبعض البوليمرات

البوليمر	المذيب	درجة الحرارة °م	$K \times 10^4$	a
بولي (اكريلونتريل)	داي مثيل فورماسيد (DMF)	25	2.4	0.75
نايلون – 6	ميتا – كريسول	25	32	2.6
بولي (ايسوبيوتيلين)	سايكوهكسان	30	0.62	0.70
بـــــولي (ميثـــــل ميثاكريلات)	اسيتون	25	0.75	0.70
	بنزين	25	0.55	0.76
	كلوروفورم	20	0.60	0.79
بولي ستايرين	بنزين	25	0.2	0.74
	تولوين	25	1.7	0.69
بولي (خلات الفاينيل)	استيون	25	2.1	0.68

الأسئلة

1 : قارن بين البلمرة المتجانسة Homogenous وغير المتجانسة من حيث :

أ : سهولة التبريد .

ب : الوزن الجزيئي للبوليمر المتكون .

جـ: التكاليف الاقتصادية .

د : استخدامات البوليمر الناتج .

2 : بماذا تختلف البلمرة فى العوالق عن البلمرة فى المستحلبات .

3 : كيف تختلف مثبتات العوالـق Suspension stabilizers عـن المـواد المستحلبة Emulsifying agents فى تأثيرها على سلوك البلمرة .

4 : كيف تعلل تكوين بوليمرات ذات أوزان جزيئيـة عاليـة فـى البلمـرة المستحلبة .

5 : إشرح هذه العبارة شرحا وافيا :

"بلمرة الكتلة Bulk polymerization ملائمة لتحضير البوليمرات التكثفيـة أكثر من تحضير بوليمرات الإضافة" .

6 : قارن بين مزايا ومساوئ كلاً من طرق البلمرة الآتية :

1- بلمرة الكتلة

2- البلمرة فى المحاليل

3- البلمرة فى العوالق

4- البلمرة فى المستحلبات .

7 : لماذا تعد بلمرة الكتلة صعبة فى حالة تحضير بولي (كلوريد الفاينيل)؟

8 : ما المقصود بدرجة حرارة تفكك البوليمر ، وما تأثيرها على الوزن الجزيئي للبوليمر فى بلمرة الكتلة .

9 : أشرح البلمرة فى الطور الغازي والبلمرة الترسيبية .

10 : عند تجزئة نموذج من البولي ستايرين وجد ما يلي :

رقم الأجزاء	الكسر الوزني (W^i)	الوزن الجزيئ M^i
A	0.1	12,000
B	0.19	21,000
C	0.24	35,000
D	0.18	49,000
E	0.11	73,000
F	0.08	102,000
G	0.06	122,000
H	0.04	146,000

أ : ارسم منحنى الانتشار لهذا البوليمر ثم ناقش طبيعة منحنى التوزيع.

ب : أحسب المعدل العددي للوزن الجزيئي $\overline{M}_n$ من هذا المنحنى .

جـ : أحسب المعدل الوزني للوزن الجزيئي $\overline{M}_w$ من هذا المنحني .

د : أوجد نسبة انتشار الوزن الجزيئي فى هذا البوليمر .

11 : نموذج من البولي ستايرين عند قياس وزنه الجزيئي اللزوجي $\overline{M}_v$ وجد أن قيمة اللزوجة الجوهرية هى 118 سم^3/جم أحسب الوزن الجزيئي اللزوجي لهذا البوليمر .

12 : عند تحضير محلول لنموذج من البولي اثيلين فى اورثوداى كلوروبنزين عند درجة 80 °م تركيزه 0.5 جم/100 مل ، وجد أن الزمن المستغرق لانسياب كمية معينة من محلول البوليمر يساوي 140 ثانية وأن الزمن المستغرق لانسياب نفس الكمية من المذيب يساوي 80 ثانية . أحسب اللزوجة النسبية واللزوجة النوعية واللزوجة المختزلة لهذا المحلول .

13 : علل ما يأتى :

أ : يعتبر الوزن الجزيئي اللزوجي $\overline{M}_v$ نسبياً وليس مطلقاً .

ب : لا تصلح طريقة الضغط البخاري الازموزي لتعيين الأوزان العالية جداً.

جـ : لا تصلح طريقة الضغط الازموزي الغشائية لتعيين الأوزان الجزيئية المنخفضة .

د : يكون المعدل الوزني للوزن الجزيئي أكبر من المعدل العددي للوزن الجزيئي.

هـ : عند تجزئة وفصل البوليمرات بواسطة التنافذ الكروماتوجرافي GPC تخرج الجزيئات الكبيرة قبل الصغيرة من العمود والعكس هو الصحيح عند التجزئة بواسطة الاستخلاص التجزيئي .

14 : أذيب 1 جم من بولي (تيرفثالات الاثيلين) فى 25 مل من مذيب وعند معايرة الناتج مع محلول هيدروكسيد الصوديوم (1 ع) وجد أنه يحتاج إلى 5 مل للوصول إلى نقطة التعادل . وقد وجد أنه عند معاملة 1 جم من البولي استر مع 20 مل من حامض الخليك اللامائي . وجد أن حامض الخليك الناتج من التفاعل يحتاج إلى 5.3 مل من هيدروكسيد الصوديوم (1 ع) أحسب المعدل العددي للوزن الجزيئي لهذا البوليمر .

15 : أذكر بإيجاز عيوب كل طريقة من طــرق إيجــاد الــوزن الجزيئــي للبوليمرات وأسباب ذلك .

الباب الرابع

خواص البوليمرات وتحليلها

Polymer Characterization and Analysis

للبوليمرات خواص تطبيقية مهمة وهى كما يلى :

1- قوة الشد Tensile strength

2- القابلية للتنافذ

3- قوة التصادم Impact strength

4- المرونة Elasticity

5- القابلية للاستطالة Elongation

6- الشفافية

7- مقاومتها للظروف البيئية

8- مقاومتها للحرارة Heat resistance

9- الثبات الحراري Thermal stability

10- الديمومة Durability

وغيرها من الخواص الفيزيائية والميكانيكية المهمة . إن استخدام البوليمر فى أى من المجالات العملية يستوجب دراسة خواص البوليمر التى

لها علاقة بهذه الاستخدامات وفى هذا الباب سنتطرق بإيجاز إلى بعض الخواص المهمة وإلى كيفية تشخيص البوليمرات وتحليلها .

الخواص الفيزيائية للبوليمرات Physical properties of Polymers

يمكن تصنيف البوليمرات من حيث حالتها الفيزيائية إلى :

1- بوليمرات متبلورة crystalline polymers

2- بوليمرات غير متبلورة Amorphous polymers

3- البوليمرات شبة المتبلورة Semicrystalline polymers .

أما البوليمرات غير المتبلورة (الزجاجية) فتكون سلاسل الجزيئات البوليمر منتشرة بشكل غير منتظم . وتعد هذه الأنظمة سوائل من الناحية الفيزيائية وتسمى (بالسوائل المتجمدة) Frozen Liquids وكما هو الحال فى الزجاج العادى. وكما هو معروف فإن التعريف الفيزيائي للمادة الصلبة الحقيقية هى التى تكون متبلورة ، والبوليمرات غير المتبلورة تكون عادة شفافة كالزجاج ، وذات مرونة أكثر نسبياً من البوليمرات المتبلورة وهذه تكون عادة غير شفافة وصلبة .

التبلور ودرجة الأنصهار

Crystallinity and crystalline melting point

إن التبلور الكامل فى البوليمرات نادر الحدوث لذلك عندما يقال بوليمر متبلور فيقصد بذلك أن هذا البوليمر يملك درجة عالية جداً من البلورة . ففى أغلب الأحيان تترتب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية ، وتكون مناطق

منتظمة هى المناطق المتبلورة أما باقي أجزاء السلاسل فتبقي موزعة بشكل اعتباطي وتكون فى الحالة الزجاجية (غير المتبلورة). والنسبة بين المناطق المتبلورة وغير المنتظمة (غير المتبلورة) تسمى بدرجة التبلور Degree of crystallinity .

ويمكن تعيين هذه النسبة عملياً بعدة طرق منها بواسطة تشتت الأشعة السينية X-ray diffraction ، أو من خلال قياس مقدار الزيادة فى كثافة البوليمر بسبب تكوين التراكيب البلورية ، وهنالك طرقاً أخرى تعتمد على القياسات الحرارية Enthalpy Measurements .

ويوجد حالياً مفهومان رئيسان للتبلور فى البوليمرات . فحسب المفهوم الأول تكون المناطق المنتظمة الناتجة عن ترتب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية موزعة بين المناطق غير المتبلورة ، وقد ولوحظ ذلك من خلال الدراسات المجهرية Microscopy فوجد أنها تكون عادة بشكل أقراص وأوتاد تشتت الضوء وتسمي هذه النظرية بـ Fringed Micelle theory .

أما المفهوم الثاني فقد وضع بعد أن نجح بعض الباحثين فى تحضير بلورات بوليمرية منفردة Single crystal من المحاليل المخففة جداً فقد وجد من دراسة هذه البلورات المنفردة بأنها تتكون نتيجة للطيات Folds المختلفة التى تحصل للسلاسل البوليمرية فقد تنطوى السلاسل البوليمرية على نفسها بانتظام لعدة مرات لتكوين التراكيب البلورية وتسمي هذه النظرية بنظرية السلاسل المطوية Folded chain theory .

تعتمد درجة التبلور Degree of crystallinity على عدة عوامل هى:

1- طبيعة المجاميع المعوضة الموجودة على السلسلة البوليمرية

2- حجم هذه المجاميع

3- مدى قطبيتها

4- درجة تفرع السلاسل البوليمرية

5- الانتظام الفراغي stereoregularity للسلاسل البوليمرية.

ومن العوامل المؤثرة على درجة التبلور هى سرعة تبريد منصهر البوليمر ، فإذا كان التبريد مفاجئاً Quenching تكون درجة البلورة منخفضة، وأما التبريد البطئ فتزيد درجة التبلور ومن الممكن زيادة درجة التبلور بعدة طرق معروفة فى الكيمياء العضوية وهى كما يلى :

1- اختيار المذيب المناسب

2- درجة الحرارة المناسبة

3- كيفية الترسيب من المحاليل الساخنة Hot precipitation .

وتمتاز البوليمرات المتبلورةCrystalline polymers بمتانتها وارتفاع درجات انصهارها وخواصها الميكانيكية الجيدة ومقاومتها العالية للمذيبات لذا تستخدم بكثرة فى إنتاج الألياف الصناعية وأيضاً من الصفات المميزة والمهمة للبوليمرات المتبلورة هى درجة انصهارها البلورية crystalline melting point ويرمز لها عادة (T_m) ، وهى الدرجة الحرارة التى تختفى عندها التراكيب البلورية .

وتقاس درجة الانصهار البلورية للبوليمرات بعدة طرق منها باستخدام المجاهر المستقطبة Polarising microscope أو بواسطة الأجهزة المعتمدة

على قياس التغير فى الانثالبي Enthalpy مثـل Differential Scanning, Calorimerty (DSC) Differential Thermal Analysis (DTA) وغيرها.

ولقد وجد إن درجة الانصهار البلورية تعتمد اعتماداً رئيسـياً علـى درجـة التبلور ، فالبولي ستايرين العادي (غير المتبلور) ينصهر ويتحول إلى منصهر لزج فى درجة 100 °م وهذه قريبة من درجة انتقاله الزجاجية .

تعتمد درجة الانصهار البلورية على عدة عوامل منها :

1- الوزن الجزيئي للبوليمر
2- وجود التراكيب الاروماتية فى سلاسل البوليمر
3- القوى البينية الجزيئية
4- درجة الانتظام الفراغي

ويقال بصورة عامة أن درجة الانصهار تتناسب طردياً مع العوامـل السابقة فنجد مثلاً أن للنايلون 66 درجة انصهار T_m تبلغ 265°م أما درجـة انصهار البولي (اديبات الهكسامثيلين) فتبلغ 60°م . ويعود السبب فى ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية القوية فى الأول وقلتها فى الثاني . بينما ينصهر البولي (تيرفثالات الاثيلين) فى درجة حرارة تقرب من 220°م . وهنا يعـود سبب ارتفاع درجة الانصهار إلى وجود التراكيب الاروماتية فـى السلاسـل البوليمرية . لاحظ التراكيب الكيميائية للبوليمرات الآتية ، ودرجات انصهارها البلورية :

$$-\!\!\left[O-(CH_2)_6O\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right]\!\!-$$

$60 = T_m$

بولي (اديبات الهكسامثيلن)

$$-\left[\overset{H}{N}-(CH_2)_6-\overset{H}{N}-\overset{O}{\overset{||}{C}}(CH_2)_4\overset{O}{\overset{||}{C}}\right]-$$

$265 = T_m$

نايلون – 66

$$-\left[O-CH_2-CH_2O-\overset{O}{\overset{||}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{||}{C}}\right]-$$

$220 = T_m$

بولي (تير فثالات الاثيلين)

$$-\left[O-CH_2-CH_2O-\overset{O}{\overset{||}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{||}{C}}\right]-$$

$50 = T_m$

بولي (اديبات الاثيلين)

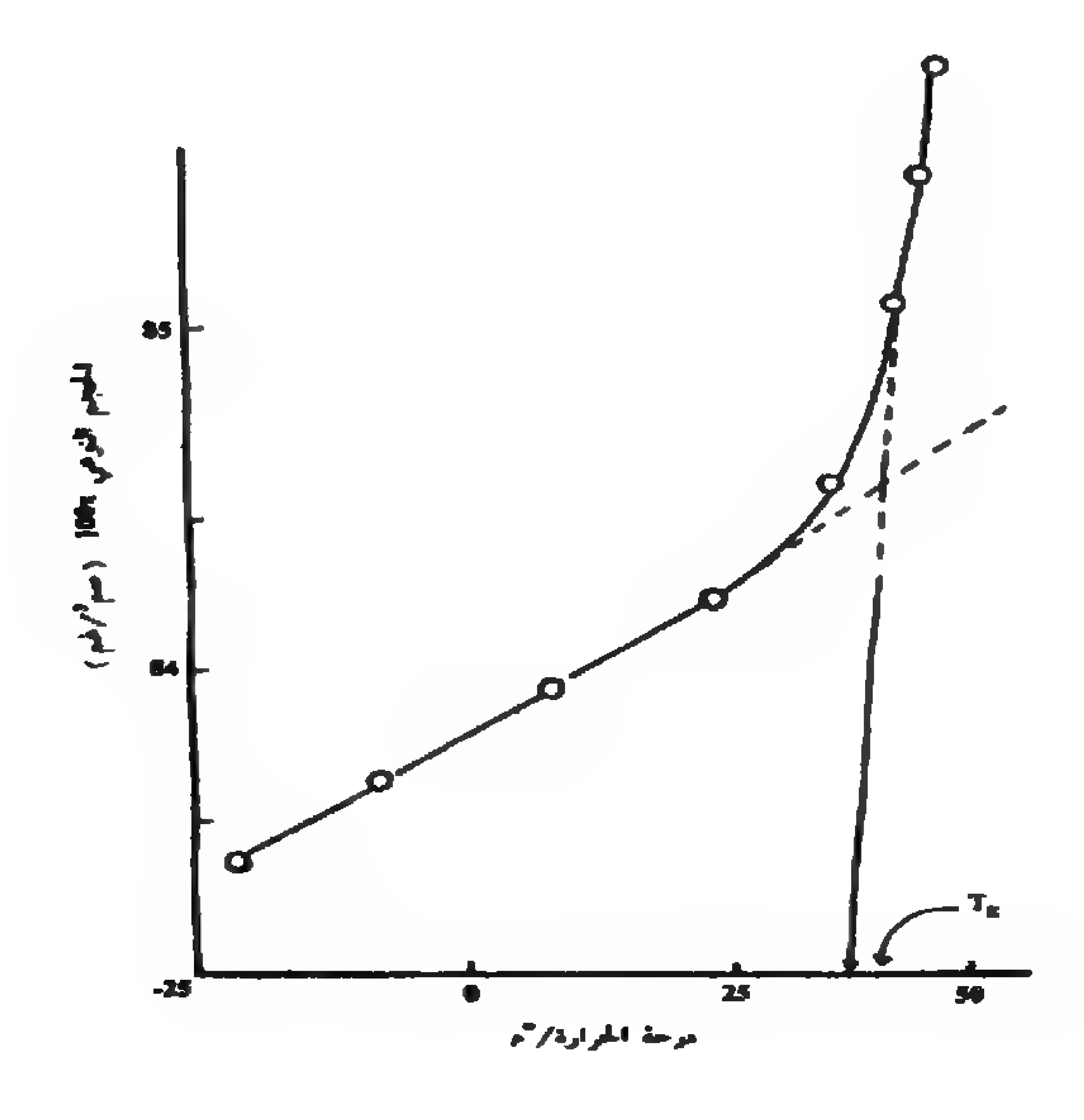
الحالة الزجاجية ودرجة الانتقال الزجاجي

Glassy state and glass Transition Temperature

عند تبريد بعض السوائل أو منصهرات المواد قد يحدث فيها ظـاهره تسمي بفوق التبريد supercooling ومعنى ذلك التحول إلى الحالة الزجاجية Glassy state من دون أن تتبلور ، ففى هذا النوع من المواد تتغير لزوجـة المنصهر بسرعة كبيرة جداً وفى حدود بضع درجات من الحـرارة وتتغيـر حالة المادة من سائل لزج إلى مادة صلدة قوية أو مادة زجاجيـة ، وتسـمي درجة الحرارة التى يحدث عندها هذا التحول بدرجـة الانتقـال الزجـاجي Glass-transition temperature ويرمز إلى درجة الانتقال الزجاجي عادة بـ(T_g) .

ويمكن تعيين درجة الانتقال الزجاجي بطرق عدة ولعل أهمهـا فـى الطرق المعتمدة على قياس التغير الحادث فى الحجم مع تغير درجة الحرارة ، فيحدث عادة تغير ملحوظ فى الحجم عند درجة الانتقال الزجاجي.

وفى الشكل التالي نرى كيفية تغير حجم البوليمر مـع تغيـر درجـة الحرارة . يلاحظ من الشكل أن معامل التمـدد Coefficient of expansion فوق درجة الانتقال الزجاجي هو أعلى من معامل التمدد تحت درجة الانتقال الزجاجي .



كيفية إيجاد درجة الانتقال الزجاجية بواسطة تغير الحجم النوعي لبولي (خلات الفاينيل) بتغيـر درجة الحرارة °م .

من الخصائص الفيزيائية الأخرى مثل معامل الانكسار Refractive index ، التوصيل الحراري Thermal conductivity ، السـعة الحراريـة Heat capacity والانثالبي Enthalpy ويمكن استخدام أى مـن الخصـائص السابقة فى قياس درجة الانتقال الزجاجي فمثلاً هنالك أجهزة عدة تعتمد فـى قياس الـ T_g على دراسة تغير الانثالبي مع تغير درجة الحرارة مثـل DSC وDTA وغيرهما .

<u>الخصائص الميكانيكية للبوليمرات</u>

<u>Mechanical properties of polymers</u>

تعتبر الخصائص الميكانيكية من الخواص المهمة جداً مـن الناحيـة العملية كالقوة والمتانة والاستطالة والمرونـة وغيرهـا . تعتمـد الخـواص الميكانيكية للبوليمرات على التركيب الكيميائي للبوليمر وعلى وزنه الجزيئي للبوليمر ومقدار القوى الجزيئية وكذلك علـى درجـة الحـرارة والضـغط الخارجي وكذلك على المواد المضافة للبوليمر Additives .

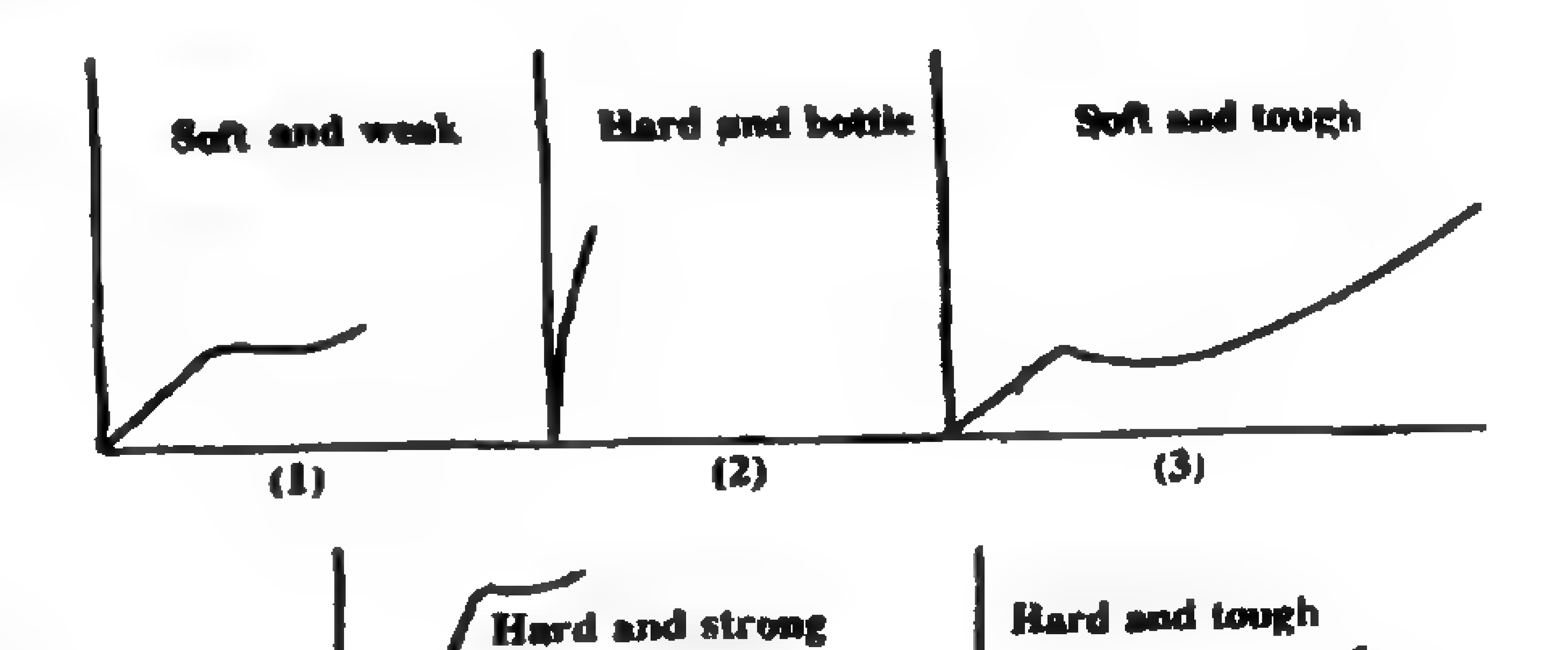
<u>Tensile strength قوة الشد</u>

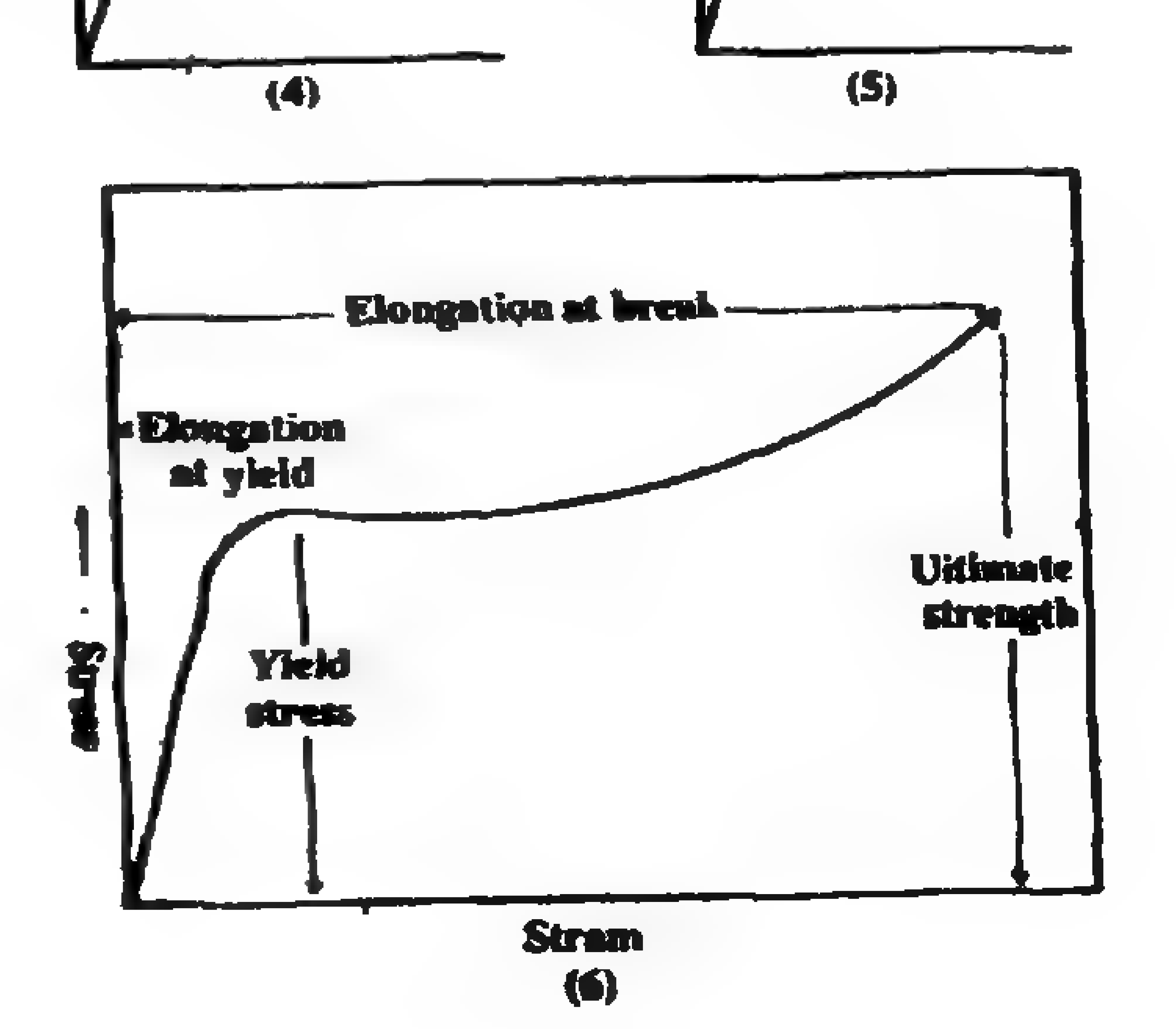
تعرف قوة الشد Tensile strength بأنها القوة اللازمة لقطع نمـوذج من البوليمر بسرعة سحب stretching rate ثابتة ، ولقياس قوة الشد تستخدم نماذج ذى أبعاد ومواصفات قياسية متفق عليها فأما أن تكون القطعة مستطيلة أو ذات أشكال أخرى .

يثبت النموذج فى جهاز خاص بواسطة ماسكات خاصة ثم يسلط عليه قوة سحب بسرعة مناسبة وثابتة فيقوم الجهاز بتسجيل العلاقة بشكل خط بياني منحنى يمثل العلاقة بين القوة المسلطة على النمـوذج ومقـدار الاسـتطالة Elongation التى تحدث فى البوليمر . وتعرف مثل هذه المنحنيات بمنحنيات الاجهاد والتوتر stress-strain curves .

تحليل البوليمرات Polymer analysis

يقصد بالتحليل كافة جوانب التشخيص للبوليمرات ، ابتداء بالتحليـل الكيميائي النوعي Qualitative analysis والتحليـل الحـراري Thermal analysis ، كالثبات الحـراري Thermal stability والمثبتـات الضـوئية Photostabilizer ومضادات الأكسدة Antioxidants والتحلـيلات الوزنيـة الحرارية Thermogravimetric وانتهاء بالدراسات الطيفيـة شـأنها شـأن المركبات العضوية وأهم طرق التحليل المعروفة هى :





نماذج مختلفة لمنحنيـات الاجهـاد – الاسـتطالة stress – elongation لاصـناف بوليمريـة مختلفـة (1) البـوليمرات الضـعيفة اللينـة (2) البـوليمرات الهشـة Brittle. (3) البـوليمرات الصـلدة القويـة (4) البـوليمرات المرنـة القويـة (5) البوليمرات الصلدة المتينـة جـدا (6) لاجهاد والاستطالة للبلاستيكات عامة .

التحليل الحراري Thermal analysis

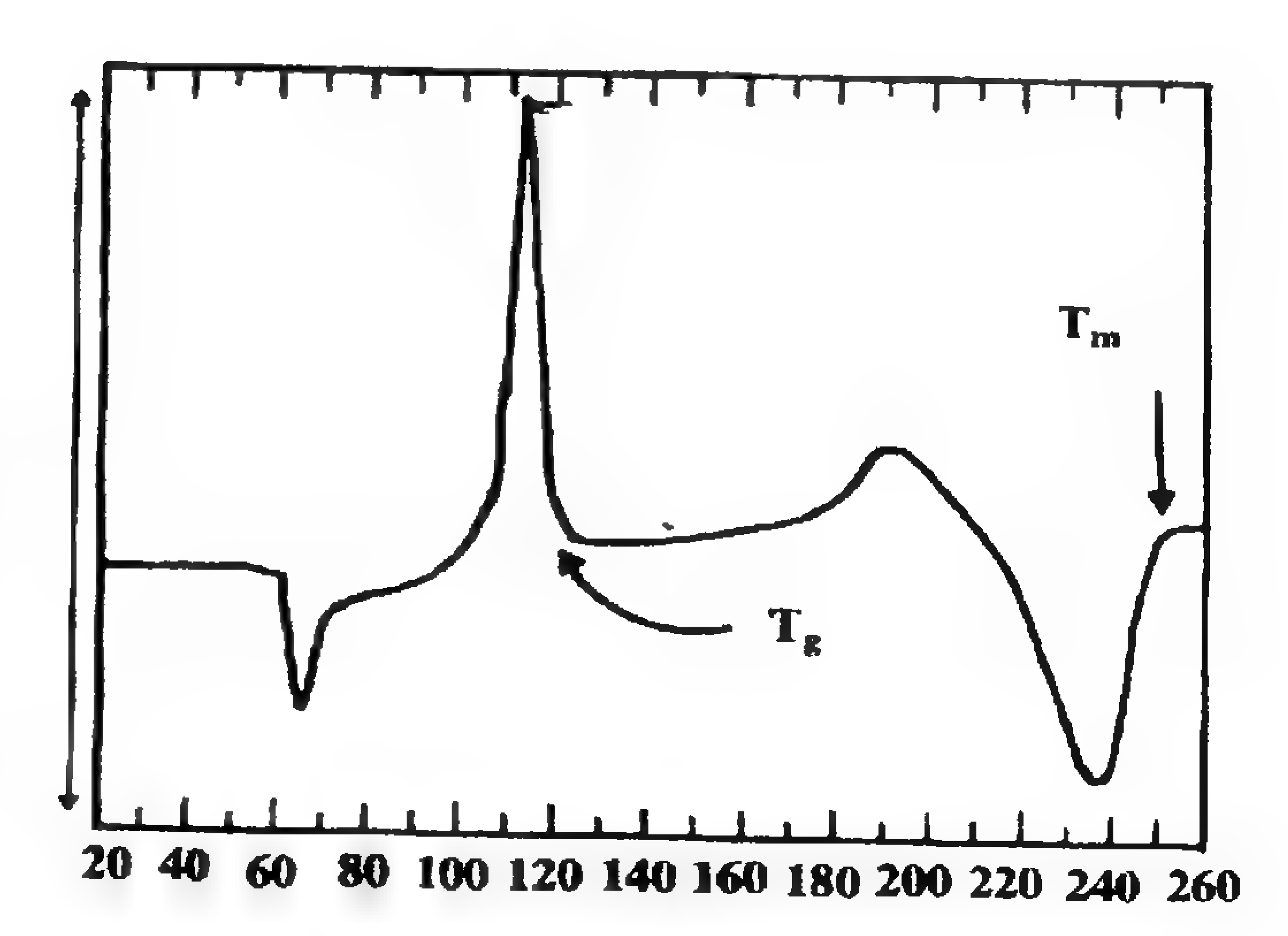
يقصد بالتحليل الحراري للبوليمر تعيين بعض الثوابت والخواص الحرارية مثل ما يلى :

1- درجة الانصهار البلورية

2- درجة الانتقال الزجاجية

3- درجة البلورة Degree of crystallinity

وهناك طرق مخصصة لدراسة هذه الخواص منها DTA (Differential Thermal Analysis) و DSC (Differential scanning calorimetry) وغيرهما من الأجهزة المتطورة . وتعتمد هذه الأجهزة على قياس تغير الانثالبي Enthalpy أو السعة الحرارية Heat capacity أو تغير الحرارة النوعية Specific heat للنموذج وغيرها من القياسات . يوضح الرسم نموذجاً للمنحني الحادث من جهاز DTA . يبين فى الرسم درجة الانتقال الزجاجي (T_g) ودرجة الانصهار البلورية (T_m) فى 120° و260° وعلى التوالي .

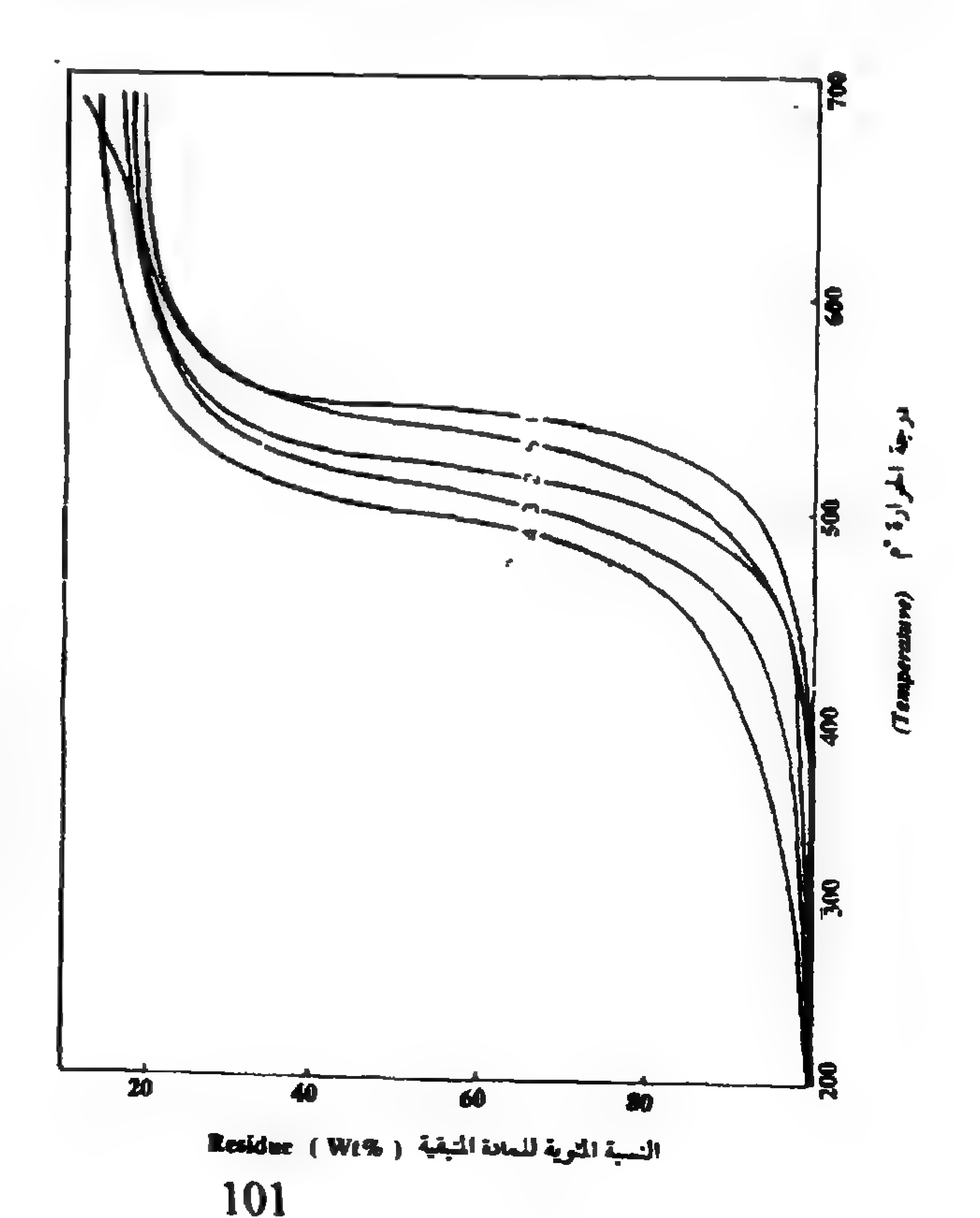


نموذج لمنحني التحليل الحراري DTA لبولي (تيرفثالات الأثيلين) موضحاً فيه درجة انتقاله الزجاجي ، ودرجة الانصهار البلورية . إن درجة الانصهار فى حوالي درجة 60 °م يعزي إلى وجود الشوائب .

<u>التحليلات الوزنية الحرارية Thermogravimetric analysis</u>

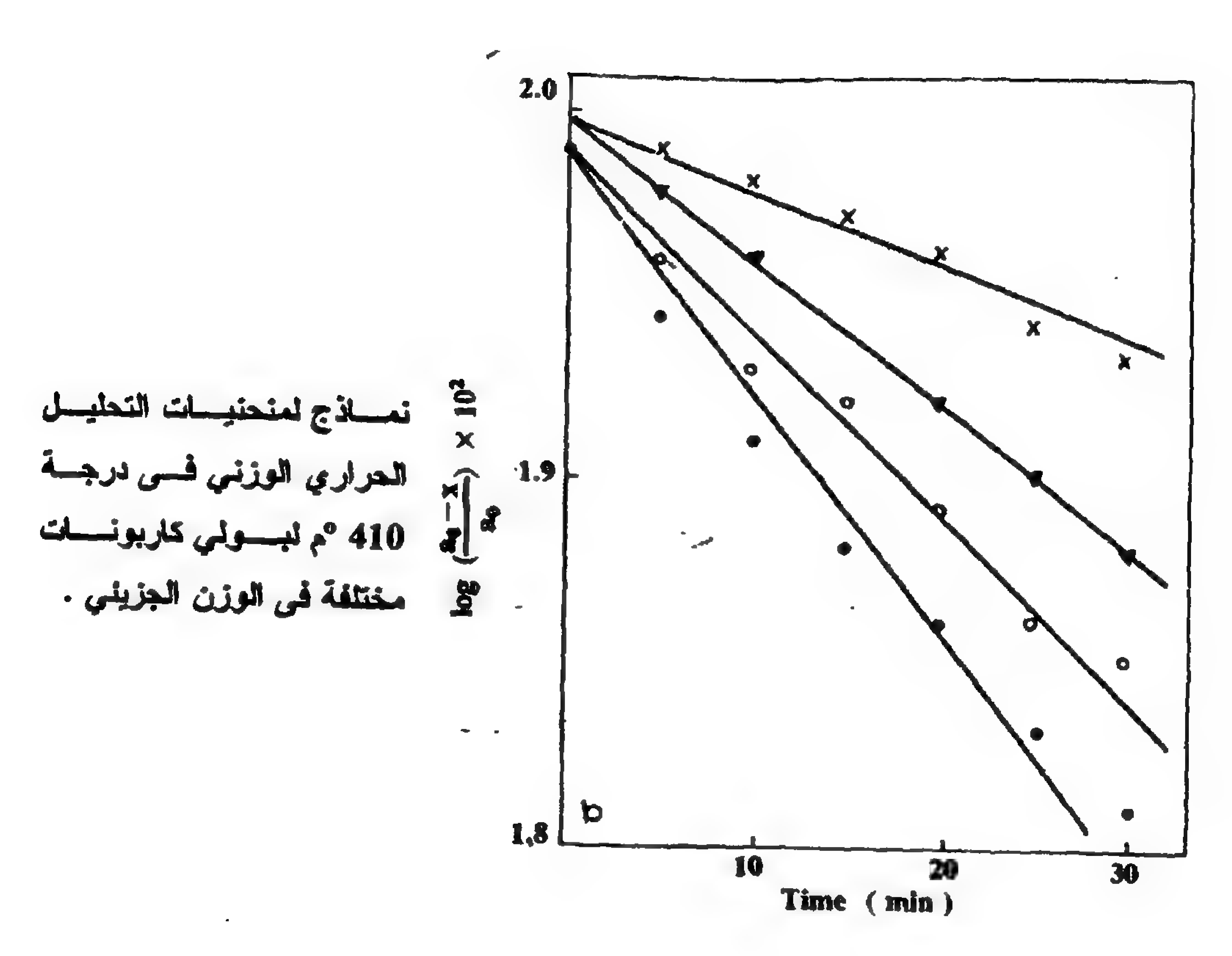
يتضمن هذا النوع من التحليل قياس التغير فى وزن البوليمر عند تغير درجة الحرارة أو عند درجة حرارة ثابتة لفترات زمنية مختلفة . لهذا النوع من التحليل أهمية كبيرة نظراً لأنه يعبر عن الثبات الحراري للبوليمر ويحدد كذلك الدرجة الحرارية التى يتفكك عندها .

يستخدم هذا النوع من التحليل بصورة خاصة فى دراسة مدى فعالية بعض المثبتات الحرارية Thermostabilizers التى تضاف إلى البوليمر لغرض زيادة ثباته الحراري . ويوضح الرسم نموذجاً لمنحني التحليل الوزني الحراري لبعض البولي كاربونات المختلفة فى الوزن الجزيئي . من دراسة الأبخرة الناتجة من التحلل الحراري بواسطة جهاز كروماتوجرافياً الغازات Chromatography يمكن معرفة الأجزاء المتحللة نوعاً وكماً ومن ثم استنتاج واقتراح ميكانيكية لعملية التحلل الحراري للبوليمر المبحوث .



منحنيات التحلل الحراري الوزني لبولي كاربونات البس فينول – أ المختلفة فى الوزن الجزيئي.

ويمكن بواسطة التحليلات الوزنية الحرارية ، وفى درجات حرارة ثابتة isothermal decomposition حساب سرعة تحلل البوليمر وإيجاد طاقة التنشيط Activation energy لعملية التحلل . ويوضح الرسم نماذج لمنحنيات التحليل الحراري للبولي كاربونات المختلفة فى الوزن الجزيئي فى درجة 410 م° .



نماذج لمنحنيات التحليل الحراري الوزني فى درجة 410 م° لبولي كاربونات مختلفة فى الوزن الجزيئي .

التحليل الطيفي للبوليمرات Spectroscopic analysis of polymers

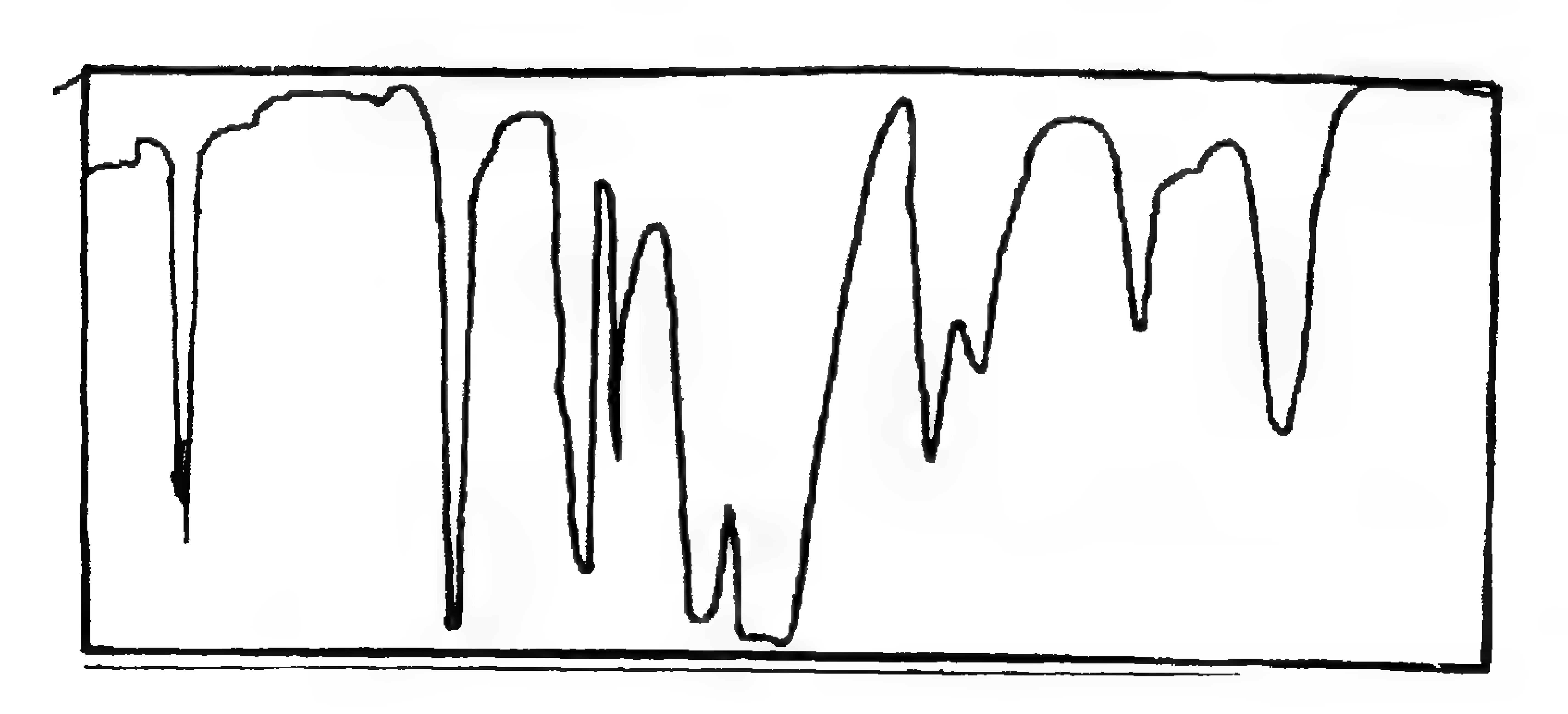
تستخدم الطرق الطيفية spectroscopic methods بكثرة فى تعيين التركيب الكيميائي للمركبات العضوية واللاعضوية ومنها البوليمرات والكوبوليمرات المختلفة . يمكن بواسطة الطرق الطيفية معرفة العديد من المعلومات المهمة عن طبيعة السلاسل البوليمرية وطبيعة مراحل البدء ،

والتكاثر والانتهاء . كما يمكن أيضاً معرفة درجة التفــرع Branching فــى السلاسل الجزيئية وطبيعة التركيب الفراغي للسلاســل البوليمريــة وتمييــز الايزوميرات التركيبية والفراغية للبوليمر عن بعضــها . ويمكننــا بــالطرق الطيفية معرفة المجاميع النهائية للسلاسل البوليمرية . وقد استخدمت بعــض الطرق الطيفية الحديثة فى دراسة البلورة فى البوليمرات واســتعملت طرقــاً أخرى فى دراسة الحركة الجزيئية لسلاسل البوليمرات .

التحليل بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء

Analysis by Infra-red spectra

تستخدم أطياف الأشعة تحت الحمراء فى دراسة تراكيب البــوليمرات والكوبوليمرات ودراسة نسبة الانتظــام الفراغــي (التكتيكيــة) Tacticity . ويوضح الرسم التالي اختلاف طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي (مثيل ميثــا اكريلات) باختلاف تكتيكية البوليمر .



طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي (مثيل ميثا اكريلات)

الأطياف فوق البنفسجية Ultraviolet spectra

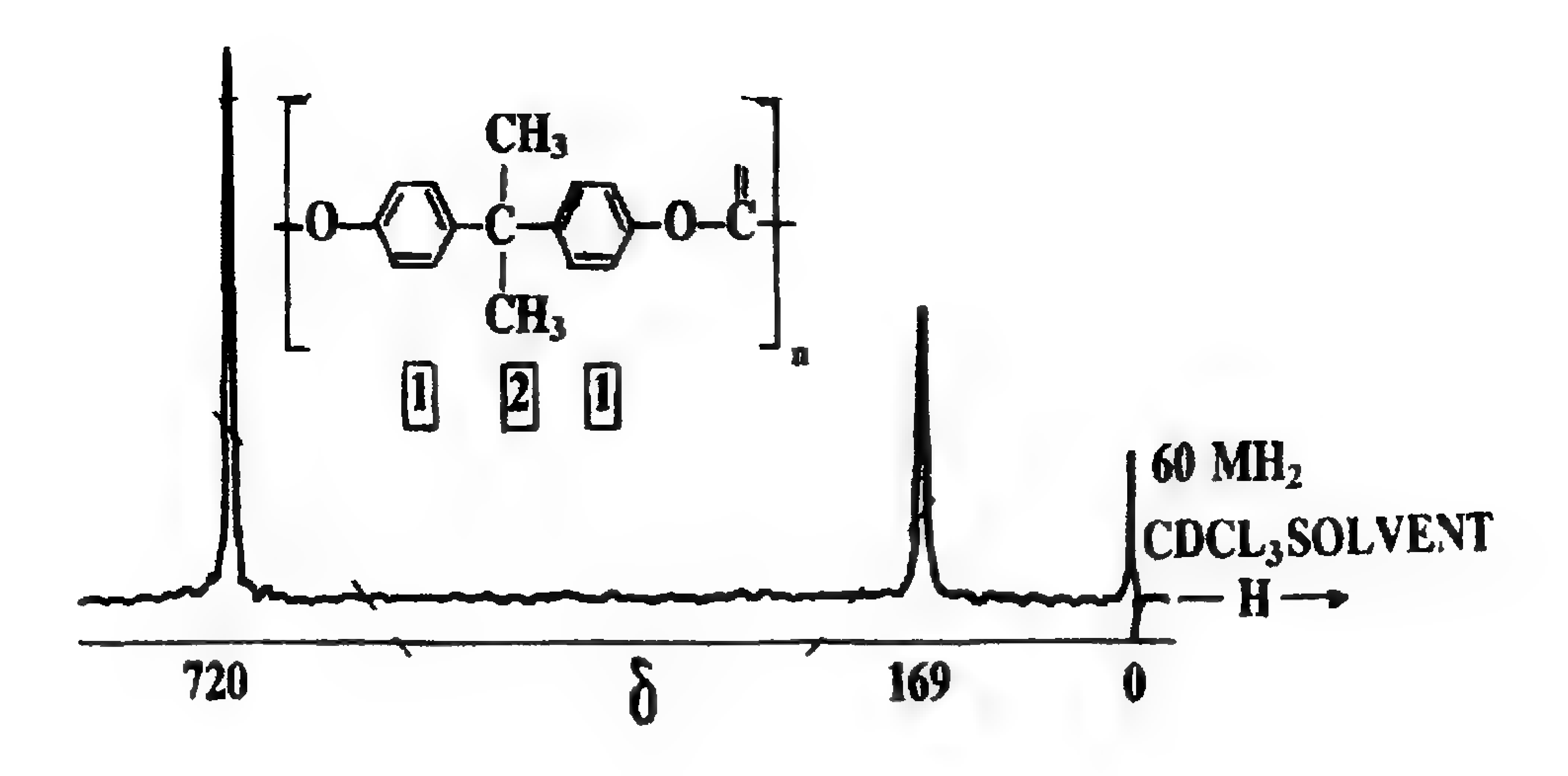
تختلف أطياف الأشعة فوق البنفسجية عــن أطيــاف الأشــعة تحــت الحمراء من حيث أن حزم الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية تكون واســعة وعريضة الأمر الذي يسبب أحياناً تداخل امتصاصات المجاميع . وانطباقهــا على بعضها ، وهذا يحدد من الاستفادة من أطياف الأشعة فــوق البنفســجية لأغراض التحليل . ومع ذلك فلها بعض الاســتخدامات التحليليــة وخاصــة لتشخيص وتحليل بقايا المونوميرات فى البوليمر ، أو لتعيين نسبة مضــادات الأكسدة المضافة إلى البوليمر ، أو المواد الصبغية والملونة أو غيرهــا مــن المواد المضافة إلى البوليمر .

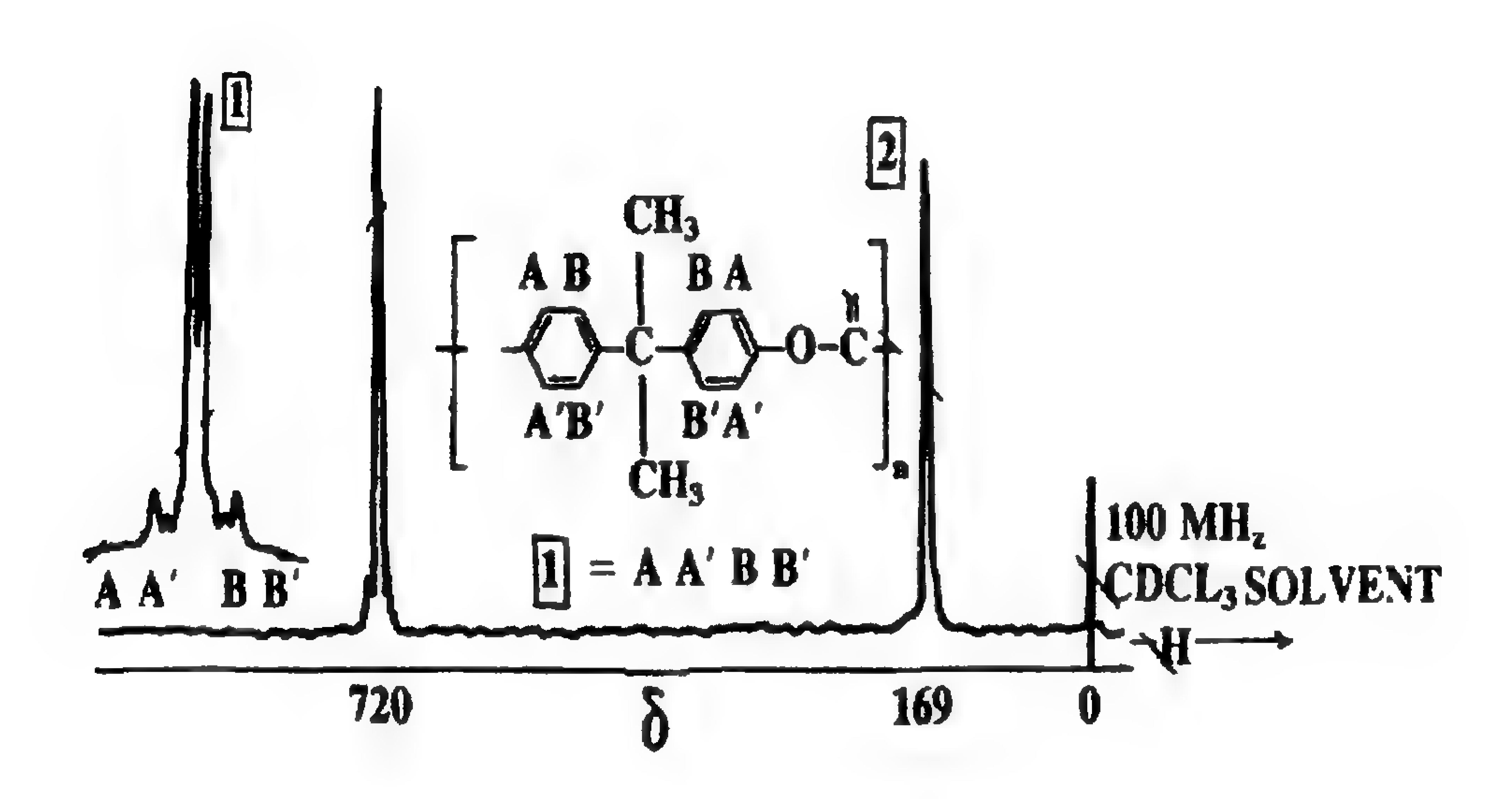
أطياف الرنين المغناطيسي

Nuclear magnetic resonance (NMR)

أن التحليل الطيفي بواسطة جهاز طيف الرنين المغناطيســي (NMR) من أهم الطرق الطيفية الفعالة اليــوم فــى تحليــل وتشــخيص البــوليمرات فالــNMR يستخدم فى تعيين تراكيب البوليمرات وفى الحصول على الكثيــر من المعلومات عن التركيب الفراغي للبوليمر وفى دراسة تكتيكية البوليمرات.

ويمكن الأستفادة من أطياف الرنين المغناطيسي فى تعيين نسبة البلورة وفى الحصول على بعض المعلومات عن طبيعة الحركة الجزيئية للسلاســل البوليمرية فى الحالة الصلبة وفى التحليل الكمي للمركبات . والشكل التــالى يوضح طيف الرنين النــووى المغناطيســى للبــولى كاربونــات باســتخدام الكلورفورم كمذيب .





طيف الرنين النووى المغناطيسى للبولى كاربونات باستخدام الكلوروفورم كمذيب

الأسئلة

1 : رتب البوليمرات الآتية حسب درجة انتقالها الزجاجية مبيناً الأساس الذي اعتمدت عليه في تصنيفك .

(أ)

$(C(CH_3)(C_6H_5)-CH_2)$ ، $(C(C_6H_4\text{-}p\text{-}CH_3)-CH_2)$ ، $(C(C_6H_4\text{-}m\text{-}CH_3)-CH_2)$ ، $(C(C_6H_4\text{-}o\text{-}CH_3)-CH_2)$

(ب)

$(C(C_6H_5)-CH_2)$

$(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)$

$(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)$

$(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}(CH_2)_6-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)$

(جـ) بولي بروبلين ايزوتاكتيكي ، بولي بروبلين ايزوتاكتيكى ، بولي بروبلين ايتاكتيكي ، بولي بروبلين سينديوتاكتيكي .

(د)

(CCl_2-CCl_2) (CH_2-CCl_2) , (CH_2-CHCl)

(هـ) بولي اثيلين ذو وزن جزيئي 10,000 و 30,000 .

2 : رتب البوليمرات المذكورة فى السؤال الأول حسب درجة انصهارها البلورية إذا كانت متبلورة .

3 : كيف تفسر فعل كل من المركبات الآتية كمواد مضادة للأكسدة .

1- بارا بنزوكوينون .

2- 2-هيدروكسي بنزوفينون .

3- 2،4،6- تراي بيوتيل ثالثي - فينول .

4 : علل ما يأتي :

1- تضاف نسبة عالية من الكربون إلى المطاط المستخدم فى صناعة إطارات السيارات .

2- تضاف نسبة من الملدنات إلى بولي كلوريد الفاينيل فى الكثير من الاستخدامات .

3- تمتاز البوليمرات المطاطية بدرجة عالية من الاستطالة .

5 : عرف درجة حرارة الانتقال الزجاجي للبوليمر وأشرف طرق تعينها؟

6 : لو أعطيت نموذجاً من بوليمر كي تحلله تحليلاً كاملاً من حيث :

أ - العناصر الداخلة فى تكوين البوليمر .

ب- النسبة المئوية لكل عنصر .

جـ- الصفات الفيزيائية للبوليمر .

د – التركيب الكيميائي للسلسلة البوليمرية .

هـ– التنظيم الفراغي وتاكتيكية المجاميع المتصلة بالوحدة المتكررة .

أكتب الخطوات اللازمة لإجراء دراسة من هذا النوع مع شرح كل تجربة أو فحص تذكره بشكل واضح .

7 : ما هي أهم المشاكل التى تصادف استعمال طيف الرنين النووي المغناطيسي فى دراسة البوليمرات .

الباب الخامس

البلمرة التكثيفية

الباب الخامس

البلمرة التكثيفية

Condensation Polymerisation

تنشأ هذه البوليمرات من بلمرة مونومير واحد أو أكثر على شرط أن يحتوى كل مونومير على مجموعتين دالتين functional groups ، فى حالة تحضير البوليمرات الخيطية Linear polymers ، وعلى أكثر من مجموعتين لتحضير البوليمرات المتشابكة Crosslinked Polymers .

وفى حالة البلمرة التكثفية ترتبط جزيئات المونوميرات مع بعضها لتكوين الداي مير والتراي مير والتترامير ... وهكذا ، أى أن المونومير يختفي منذ المراحل الأولي من التفاعل مؤلفا جزيئات مؤلفة من وحدات تركيبية متعددة Oligomers ، ثم ترتبط هذه الجزيئات الوسطية ، فيتضاعف طول السلاسل البوليمرية وذلك فى المراحل الأخيرة من التفاعل مكونة جزيئات بوليمرية ذات أوزان جزيئية عالية.

وتمتاز البوليمرات التكثفية بشكل عام بوجود مجاميع رابطة Interlinkage groups بين الوحدات التركيبية ويعتبر هذا الاختلاف جوهري بين بوليمرات الإضافة والبوليمرات التكثفية ، ويوضح الجدول المجاميع الرابطة لبعض البوليمرات التكثفية .

ولقد وجد إن الحركية Kinetics التى تتم بها البلمرة التكثيفية تختلف إلى حد كبير عن حركية البلمرة ذات النمو المتسلسل ، ففى البلمرة ذات النمو المتسلسل تنشأ كل جزيئة بوليمرية من مركز فعال وبتفاعل متسلسل واحد

وفى وقت قصير جداً وعندما ينتهي التفاعل المتسلسل فإن الجزيئية البوليمرية لا تعاني أية تفاعلات أخرى عدا تفاعلات انتقال السلسلة النامية Chain tranfer .

وعلى ذلك ، ففى البلمرة ذات النمو المتسلسل لا يحصل هناك أى تغير فى الوزن الجزيئي بعد أن يتكون البوليمر ، بينما فى البلمرة التكثيفية فإن جزيئة البوليمر تتكون من عدة تفاعلات منفصلة، ففى المراحل الأخيرة فقط تحدث معظم التفاعلات بين جزيئات البوليمر المتوسطة الوزن وبذلك فإن الوزن الجزيئي فى هذا النوع من البلمرة يزداد كلما استمرت عملية البلمرة .

جدول تركيب بعض البوليمرات التكثفية

البوليمر	**التركيب الكيميائي للوحدة المتكررة**	**المجموعة الرابطة** **Interlinkage group**
بولي استر Polester	$HO\!-\!(OC-R-CCOOR'-O)_n\,H$	$-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-$
بولي كربونات Polycarbonate	$-(RO-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-)_n$	$-O-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O$
بولي أميد Polyamide	$H(NR-\overset{H}{N}-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-R'-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-)_n\ OH$	$-\overset{H}{N}-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$
بولي ايثر Polyether	$(R-O)_n$	- O -
بولي اسيتال Plyacetal	$-(O-\underset{R}{\overset{H}{C}}-O)_n$	$-O-\underset{R}{\overset{H}{C}}-O$

تابع جدول تركيب بعض البوليمرات التكثيفية :

$-O-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-\overset{H}{N}-$	$H(OR-\overset{O}{\overset{\Vert}{OC}}-NH-R'-)_n NCO$	بولي يوريثان Polyurethane
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-\overset{H}{N}-$	$\left(\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-NH\right)_n$	بولي يوريا Polyurea
- C – O – C -	$\left[C_6H_{10}O_4-O\right]_n$	سليلوز Cellulose
- CH_2 -	OH $(CH_2$ $CH_2)_n$ CH_2	راتنجات الفينول فورمالدهيد Phenol- Formaldehyde resin
- S -	$(R-S)_n$	بولي كبريتيد Polysulphide
- Si – O -	$HO(\overset{R}{\underset{R}{Si}}-O)_n H$	بولي سايلوكسان Polysiloxane
-N-CH_2-	$\left(-CH_2-\overset{-CH_2}{N}-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-\overset{CH_2-}{N}-CH_2-\right)$	راتنجات – اليوريا فورمالدهيد Urea-Formaldehyde resin

وعند تحضير البولي استرات حيث أن جزءاً من مجاميع الهيدروكسيل الموجودة فى الكحول ربما تخرج بشكل ماء كما هو مبين فى المعادلات الآتية:

$$\sim\sim CH_2-CH_2OH \xrightarrow{\Delta} \sim\sim CH=CH_2 + H_2O$$

$$\begin{matrix} \sim\sim CH_2-CH_2OH \\ + \\ \sim\sim CH_2-CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow{\Delta} \begin{matrix} \sim\sim CH_2-CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown \\ \quad\quad\quad\quad\quad O \\ \quad\quad\quad\quad \diagup \\ \sim\sim CH_2-CH_2 \end{matrix} + H_2O$$

تصنيف تفاعلات البلمرة التكثفية

Classification of Condensation Polymerisation Reactions

التفاعلات التى تحتوى ميكانيكية الإضافة إلى الكاربونيل ثم الحذف :

Reactions Involving Addition – Elimination to the Carbonyl Group

يتضمن التفاعل خطوتين أساسيتين هما خطوة الإضافة إلى الرابطة المزدوجة لمجموعة الكاربونيل فى الأحماض الكاربوكسيلية أو مشتقاتها لتكوين مركب وسطي غير مستقر ، وتلى ذلك خطوة الحذف حيث يتجزأ المركب الوسطي ويفقد جزيئات صغيرة تعتبر نواتج ثانوية كما يلي :

$$\sim\sim \overset{\overset{S-}{O}}{\underset{\underset{S+}{}}{\overset{||}{C}}}-OH \xrightarrow{H^+} \sim\sim \overset{OH}{\overset{||}{C}}-OH \longrightarrow$$

$$\sim\sim \overset{\overset{S^-}{O}}{\underset{\ominus}{\overset{||}{C}}}-OH + H\ddot{O}\sim\sim \longrightarrow \sim\sim \overset{OH}{\underset{\overset{|}{OH}}{\overset{||}{C}}}-OH = \sim\sim \overset{OH}{\underset{\overset{|}{O}}{\overset{||}{C}}}-\overset{\ominus}{O}H \; H$$

Addition step

خطوة الإضافة

$$\sim\sim \overset{O}{\overset{||}{C}}-O\sim\sim \rightleftharpoons \sim\sim \overset{\overset{\ominus}{OH}}{\underset{O}{\overset{||}{C}}} + H_2O$$

$+ H^+$

Elimination step

خطوة الحذف

ويشمل هذا الصنف عدداً كبيراً من التفاعلات أهمها :

أولاً : تفاعلات الأحماض الكاربوكسيلية الثنائية القاعدة مع المركبات الثنائية الأمين :

لتكوين البولي أميدات Polyamides . يمكن إسراع هذه التفاعلات باستعمال بعض العوامل المساعدة مثل الأحماض القوية أو أملاحها ينجز التفاعل بتسخين المواد المتفاعلة فيتكون الماء كناتج عرضي ويزال من وسط التفاعل تحت ضغط مخلخل .

$$nHO-\overset{O}{\overset{||}{C}}-R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH + nH_2N-R'-NH_2 \longrightarrow$$

$$HO\!\left(\overset{O}{\overset{||}{C}}-R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-NH-R'-NH\right)_n H + (2n-1)\,H_2O$$

ثانياً : تبادل أو انتقال الاستر :

يتم هذا التبادل عادة بوجود عامل مساعد قاعدي أو حامضي ، ومن القواعد المستخدمة كعوامل مساعدة : $PbO, Mg(OR)_2, R-ONa$ ، وبورات الخارصين $Zn(BO_3)_2$ وغيرها . ويسمي التفاعل هذا أحياناً بالتحلل الكحولي Alcoholysis أى تفاعل الكحول (من الأفضل اليفاتي) مع الإستر (ذو جزء كحولي أروماتي) يتم هذا النوع من التفاعل:

$$Ar-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OAr + nHO-R'-OH \longrightarrow$$

$$ArO\left[\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R'-O\right]_n H + (2n-1)\,ArOH$$

ثالثاً : تبادل مجموعة الأسيل في الاسترات :

يتم هذا التفاعل بين آستر وحامض كاربوكسيلي بوجود عامل مساعد حامضي عادة حيث يحدث تبادل بين مجموعة الاسيل (R - CO) العائد للأستر والحامض كما يلي :

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OR' + R''-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{H^+} R''-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' + R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

رابعاً : تفاعل الكلوريدات الحامضية الأحماض اللامائية :

Reactions of acid chlorides and anhydrides

تمتاز كلوريدات الأحماض Acid chlorides والأحماض اللامائية Anhydrides بفعاليتها الشديدة للتفاعل مع الجلايكولات أو المركبات الثنائية

الأمين لتكوين البولي استرات أو البولي اميدات على التوالي كما في المعادلات الآتية :

$$n\,Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + nHO-CH_2-CH_2-OH \longrightarrow$$

$$\left(Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2-CH_2-O-\right)_n H + (2n-1)\,HCl$$

بولي (تيرفثالات الاثيلين)

$$n\,Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + nH_2N-(CH_2)_6-NH_2 \longrightarrow$$

$$Cl-\left(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-(CH_2)_6-NH-\right)_n-H + (2n-1)\,HCl$$

نايلون 106

إن تفاعلات الأحماض مع الجلايكولات مستعملة بكثرة لغرض إنتاج الراتنجات الالكيدية Alkyde resins . ولعل أهم هذه التفاعلات هو تفاعل حامض الفثاليك اللامائي Phthalic anhydride مع جلايكول الاثيلين :

$$n\,C_6H_4(CO)_2O + nHO-CH_2-CH_2-OH \longrightarrow$$

$$HO-\left(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2-OCH_2-\right)_n-H$$

$$+ \quad (n-1)\,H_2O$$

تفاعلات البلمرة التكثيفية

أ- تفاعلات البلمرة المتضمنة تكوين مركبات حلقية إضافية إلى السلاسل المفتوحة

Reactions involving the formation of cyclic compounds versus polymeric chains

من الأمثلة على ذلك مونوميرات الأحماض الامينيـــة Amino acids وأحماض الهيدروكسي الكاربوكســيلية Hydroxycarboxylic acids التـــى بإمكانها أن تكون السلاسل البوليمرية أو مشتقات الاكتام Lactam واللاكتون Lactone الحلقية على التوالي وكما هو مبين فى التفاعلين الآتيين :

$$nH-\overset{\overset{H}{|}}{N}-R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \longrightarrow \text{R, C=O, NH (ring)} \quad \text{لاكتام}$$

$$\longrightarrow H(-NH-R-\overset{\overset{O}{\|}}{C})_n OH + (n-1)H_2O$$

$$nHO-R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \longrightarrow \text{R, C=O, O (ring)} \quad \text{لاكتون}$$

$$\longrightarrow H(-O-R-\overset{\overset{O}{\|}}{C})_n OH + (n-1)H_2O$$

أما العامل الذي يحدد نوعية الناتج فهو حجم الحلقة المتكونة أى ثبات الحلقة وكذلك وظروف التفاعل . إن المركبات الحلقية المتكونة يمكن تحويلها إلى بوليمرات ذات سلاسل طويلة تحت ظروف معينة كما هو الحـــال عنـــد تحضير النايلون-6 من الكايرولاكتام :

$$n \; \underset{\text{(ring: HN-C(=O)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2)}}{\text{caprolactam}} \longrightarrow \left(NH-(CH_2)_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}} \right)_n$$

نايلون - 6

2- تفاعلات مجموعة الكربونيل المتضمنة على الإضافة ثم التعويض :

Carbonyl addition – substitution reactions

وأن أهم تفاعلات هذا الصنف من البلمرة هى تفاعلات الالديهايـــدات مع الكحولات ، والتى تتم بخطوتين خطوة الإضافة إلى الرابطة المزدوجـــة فى مجموعة الكربونيل ، ثم تتبعها خطوة التعويض Substitution .

وهذا النوع من التفاعل يستخدم لتحضير بعض البوليمرات كـــالبولي اسيتالات وراتنجات الميلامين – فوروم الدهيـــد melami-formaldehyde ، وراتنجات الفينول فورمالدهيـــد phenol formaldehyde resin وراتنجـــات اليوريا فورمالدهيد Urea formaldehyde resin ويمكن توضـــيح خطـــوتي الإضافة والتعويض فى المعادلات التالية لتحضير البولي استيال :

$$R'-\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + HO-R-OH \longrightarrow R'-C(OH)(H)-OR-OH$$

$$R'-CH(OH)-O-R-OH + HO-R-OH \longrightarrow$$

$$H_2O + H(O-R-O-\underset{}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}H-O-R-O)H$$

Poly acetal بولي اسيتال

3- تفاعلات التعويض النيوكلوفيلية :

Nucleophilic substitution reactions

تستعمل هذه التفاعلات في تحضير عدد من البوليمرات أهمهـا هـي راتنجات الايبوكسي Epoxy resins تحضر من الايبوكسيدات بوجود عوامل مساعدة نيوكلوفيلية كقواعد لويس مثلاً :

$$H_2C\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH-CH_2Cl + Na^+\,{}^-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O^-\,Na^+$$

إيبكلور هيدرين

$$\xrightarrow{-NaCl}$$

$$-(O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CH_2-\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-CH_2)_n$$

Epoxy resin

راتنج الايبوكسي

4- تفاعلات الإضافة إلى الرابطة المزدوجة

Double bond addition reactions

توجد بعض تفاعلات الإضافة إلى الرابطة المزدوجة يمكن بواسطتها تحضير بولمرات تكثفية ، وأهم أصناف هذه البوليمرات هو البولي يوريثات ، ويتميز بوجود مجموعة رابطة يوريثانية Urethane group بين الوحدات التركيبية ، ويحضر هذا البوليمر من تفاعل ثنائي ايزوسيانات Di isocyanate مع مركبات ثنائية الهيدروكسيل Dihydroxy compound كما فى التفاعل الآتي :

$$OCN-C_6H_4-NCO + HO-CH_2-CH_2-OH \longrightarrow$$

$$OCN-\left(C_6H_4-\underset{H}{N}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-O-O\right)_n$$

بولي يوريثان poly(urethane)

وهنالك عدداً كبيراً من البوليمرات يمكن تحضيرها بواسطة هذه التفاعلات منها ، بولي يوريا وبولي ثايوكاربامات وبولي يوريلين وبولي (أوكسيد الايماين) والبوليمرات التى تعتمد على تفاعل ديلز – الدر وبعض البوليمرات العضوية الفلزية مثل ذلك البوليمرات الناتجة من إضافة هيدريدات الفلزات العضوية إلى الرابطة المزدوجة :

$$nH-\underset{R}{\overset{R}{Sn}}-H + nCH_2-CH-R'-CH=CH_2 \longrightarrow$$

$$-\left[\underset{R}{\overset{R}{Sn}}-CH_2-CH_2-R'-CH_2-CH_2\right]_n-$$

5- التفاعلات المتضمنة على ميكانيكية ازدواج الجذور الحرة

Reactions involving free radical coupling mechanism

تستخدم تفاعلات ازدواج الجذور الحـــرة فـــى تحضـــير عـــدد مـــن البوليمرات التكثفية ولعل أهمها هى بولي (اريلين ايثر) والبوليمرات المحتوية وحدات استيلينية فى تركيبها وبولي (اريلين الكيلـــدين) وغيرهـــا ، وتبـــين التفاعلات ادناه نماذج لهذه الأصناف الثلاثة من البوليمرات :

$$R_3-C_6H_2(R_1)(R_2)-OH + n\,[Ox] \xrightarrow{\text{عامل مؤكسد}} (-C_6H_3(R_1)(R_2)-O)_n + n\,[Ox]\,HR_3$$

بولى (اريلين ايثر)

$$nCH\equiv C-C\equiv CH + n\,[OX] \longrightarrow (-C\equiv C-C\equiv C)_n + n\,[OX]\,H_2$$

بولى أستلين

$$nH-CR_2-C_6H_4-CR_2H + 2nR \longrightarrow (-CR_2-C_6H_4-CR_2-) + 2nRH$$

بولى (اريلين الكيليدين)

6- تفاعلات التعويض الالكتروفيلية للمركبات الاروماتية :

Aromatic electrophilic – substitution reactions

وتحضر هذه البوليمرات التكثفية باستخدام عوامل مساعدة ومن النوع المستخدم فى تفاعلات فريدل – كرافت . وأهم هذه البوليمرات هـــى البـــولي

بنزيل Polybenzyl ، والبولي (اريلين الكيلين) Poly (arylene-alkylene) والبولي (بارافنيلين) Poly(p-phenylene) كما فى التفاعلات التالية :

$$n\,C_6H_5-CH_2X \longrightarrow \left(-C_6H_4-CH_2- \right)_n + n\,Hx$$

بولى بنزيل

$$n\,C_6H_6 + nx(-CH_2)m\text{-}X \longrightarrow \left(-C_6H_4-(CH_2)_m- \right)_n + n\,Hx$$

بولي (أريلين الكيلين)

$$n\,C_6H_6 + AlCl_3 - CuCl_2 \longrightarrow \left(-C_6H_4- \right)_n + 2nHX$$

بولي (بارافنيلين)

حركية البلمرة التكثيفية

Kinetics of condensation Polymerisation

يلاحظ فى البلمرة التكثفية أن المونومير يختفى منذ المراحل الأولي من التفاعل ، فعندما تصل جزئات البوليمر إلى عشر وحدات بنائية متكررة لا تتعدى نسبة المونومير فى مزيج التفاعل عن 1% . من ناحية أخرى نجد فى البلمرة التكثفية امكانية حدوث التفاعل بين أية جزيئتين فى مزيج التفاعل ، وعليه فإن سرعة تفاعل البلمرة التكثفية تتمثل بمجموعة سرع التفاعلات المختلفة التى تحدث بين الجزيئات المتباينة الحجوم ، ولقد أثبتت التجارب العملية بعض الحقائق التى تتلخص فيما يلي:

1. إن فعالية المجموعتين الدالتين فى جزئيات المونوميرات متكافئة في فعالية البلمرة إذا كانتا مفصولتين عن بعضهما بأكثر من ذرتي كربون.
2. إن فعالية أى من المجاميع الدالة لا تعتمد على طبيعة المجموعة الدالة الأخرى فى الجزيئة سواء كانت متفاعلة أو غير متفاعلة .
3. إن فعالية المجاميع الدالة لا تعتمد على حجم الجزيئة .

ولبيان حركية البلمرة التكثفية نأخذ تحضير البولي استرات كمثال لهذا النوع من التفاعل من المعروف بأن الاسترة البسيطة تتم عادة بوجود عوامل مساعدة حامضية حيث يتم التفاعل على خطوتين أساسيتين هما : خطوة إضافة البروتون إلى مجموعة الكاربونيل في الحامض الكاربوكسيلي ، وخطوة تفاعل الكحول مع مجموعة الحامض المضاف إليها البروتون ، كما هو موضح فى المعادلات الآتية :

$$\sim\sim\sim\sim\sim \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + \overset{+}{H}A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{+}{C}}-OH + A \quad \text{........... (A)}$$

$$\sim\sim\sim\sim\sim \overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\oplus}{C}}-OH + HO\sim\sim\sim\sim\sim \underset{k_3}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} \sim\sim\sim\sim\sim \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle \sim\sim\sim\sim\sim \overset{}{OH^{+}}}{|}}{C}}-OH \quad \text{........... (B)}$$

$$\sim\sim\sim\sim\sim \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle \sim\sim\sim\sim\sim OH}{|}}{C}}-\overset{\overset{\displaystyle H}{/}}{OH} \oplus \underset{k_5}{\rightleftharpoons} \sim\sim\sim\sim\sim \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O\sim\sim\sim\sim\sim + H_2O \quad \text{........... (C)}$$

يقصد بــ (~~~~) كافة الجزيئات التى تحمل المجاميع الفعالة الدالــة إن طبيعة معظــم تفــاعلات التكثــف بشــكل عــام وتفــاعلات الاســترة Esterfication بشكل خاص هى من التفاعلات العكسية وتنتهــي بــالإتزان Equilibrium ، وللحصول على بوليمر ذو-وزن جزيئي عالي يســتوجب أن يسير التفاعل باتجاه واحد وهو إتجاه تكوين البوليمر . لذا يجب إزالة النــاتج الثانوي المتكون فى تفاعل البلمرة وبذلك يستمر التفاعل نحو تكوين البوليمر ، وعند ذلك يمكننا اعتبار التفاعل غير العكسي عند دراسة حركية التفاعل فــى مثل هذه الظروف الخاصة .

يعبر عادة عن سرعة تفاعل البلمرة بدلالة تراكــز المجــاميع الدالــة المتفاعلة ، ويمكن تتبع سير التفاعل عملياً وذلك بمعايرة مزيج التفاعل مــع قاعدة لغرض تعيين تركيز مجاميع الكاربوكسيسل المتبقية بعد مرور فتــرات زمنية مختلفة منذ بدء البلمرة .

ولقد وجد فى تفاعلات تكوين البولي استرات تعــد خطــوة إضــافة البروتون إلى مجموعة الكاربوكسيل تعد بمثابة الخطوة المحددة لسرعة تفاعل البلمرة ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل لمرحلة التكاثر من المعادلة :

$$R_p = \frac{-d[COOH]}{dt} = k_3[\sim C^+(OH)_2][\sim OH]..........(D)$$

حيث أن [~~~COOH] ، [~~OH] ، $[\sim\sim\sim C^+(OH)_2]$ تمثل تراكيز مجاميع الكاربوكسيل والهيدروكسيل والكاربوكسيل المتحد ببيروتون على التوالي مقاسة بوحدات المول/لتر . وهذه المعادلة غير مستعملة عملياً لتعيين سرعة تفاعـل البلمرة لأنه لا يمكن إيجاد تركيز $[C^+(OH)_2]$ بسهولة ، لذلك يحـول إلـى صيغة أكثر عملية وذلك بالتعويض عن تركيـز $[C^+(OH)_2]$ فـي المعادلـة المتوازنة (A) بما يساويها كما يلي :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\sim C^+(OH)_2][A^-]}{[\sim COOH][HA]}..................(F)$$

$$[\sim^+ (OH)_2] = \frac{k_1[COOH][HA]}{k_2[A^-]}..................(G)$$

وبالتعويض عن قيمة $[C^+(OH)_2]$ في المعادلة (D) نحصل على :

$$R_p = \frac{-d[COOH]}{dt} = \frac{k_1k_3[COOH][OH][HA]}{k_2[A^-]}..........(H)$$

يمكن التعبير عن قيمة $[A^-]$ تركيز الشق السالب للحامض من معادلة تفكـك الحامض الآتية :

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, [A^-] = K_{HA}\frac{[HA]}{[H^+]}............(J)$$

وبالتعويض عن قيمة (A^-) تركيز الشق السالب للحامض من معادلة تفكـك الحامض (J) .

نحصل على :

$$\frac{d(COOH)}{dt} = \frac{k_1k_3(COOH)(OH)(H^+)}{k_2k_{HA}}..............(K)$$

يبدو من المعادلتين (K, H) أن لطبيعة الحامض المستخدم تأثير كبير على سرعة البلمرة فيما إذا كان الحامض المستعمل حامضاً قوياً مثل حامض الكبريتيك الذي يستخدم كعامل مساعد خارجي أو فى حالة عدم استخدام حامض كعامل مساعد خارجي كما يلي :

أولاً : حركية البلمرة فى حالة عدم وجود عامل مساعد خارجي :

Kinetics of polymerization without external catalyst

فى حالة عدم استخدام الحامض كعامل مساعد خارجي فإن المونومير المحتوى على مجاميع الكاربوكسيل الحامضية يمتلك بنفسه كعامل مساعد Self catalysed لتكوين البولي استرات.

وفي هذه الحالة يعوض عن تركيز (HA) بالتركيز (COOH) بالشكل التالي :

$$\frac{-d(COOH)}{dt} = k(COOH)_2(OH) ....(A)$$

حيث أن k يمثل قيم الثوابت k_3,k_2,k_1 والتركيز {A}. ويبدو من المعادلة A أن التفاعل من دون عامل مساعد خارجي هو من الرتبة الثالثة Third order reaction أى يكون اعتماده على تركيز مجاميع الكاربوكسيل من الدرجة الثانية وكل جزيئة متفاعلة يقابلها جزيئة أخرى تسلك كعامل مساعد .

وبما أن التفاعلات التكثفية تستوجب استخدام تراكيز متكافئة من المجاميع الفعالة ، فإن تركيز [OH] يكون مساوياً لتركيز [COOH] وتصبح المعادلة (A) بالشكل الآتي :

$$R_p = \frac{-d[C]}{dt} = k[C]^2[C] = k^{\cdot}[C]^3 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(B)}$$

حيث c يمثل تركيزاً معيناً .

وبعد تكامل المعادلة (B) Intergration نحصل على :

$$2kT = \frac{1}{c^2} - X \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\text{(C)}$$

حيث X ثابت التكامل و t عبارة عن فترة البلمرة ، عندما يكون الزمن t = صفر ، تكون c مساوية إلى c_o أى أن ثابت التكامل هو $\frac{1}{Co^2} = X$ ويمكن التعبير عن المعادلة (C) نسبة للمجاميع الدالة المتفاعلة.

فلو فرضنا بأن نسبة المجاميع الدالة المتفاعلة بعد مرور الزمن (t) على البلمرة = p فتكون نسبة المجاميع الفعالة غير المتفاعلة المتبقية عند الزمن t = (1 - p) أى أن تركيز الدالات غير المتفاعلة عند الزمن t والتى يمكن تعيينها بواسطة المعايرة مثلاً يكون مساوياً :

$$c = C_o\,(1 - p) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(D)}$$

وبالتعويض عن قيمة c فى المعادلة (C) نحصل على :

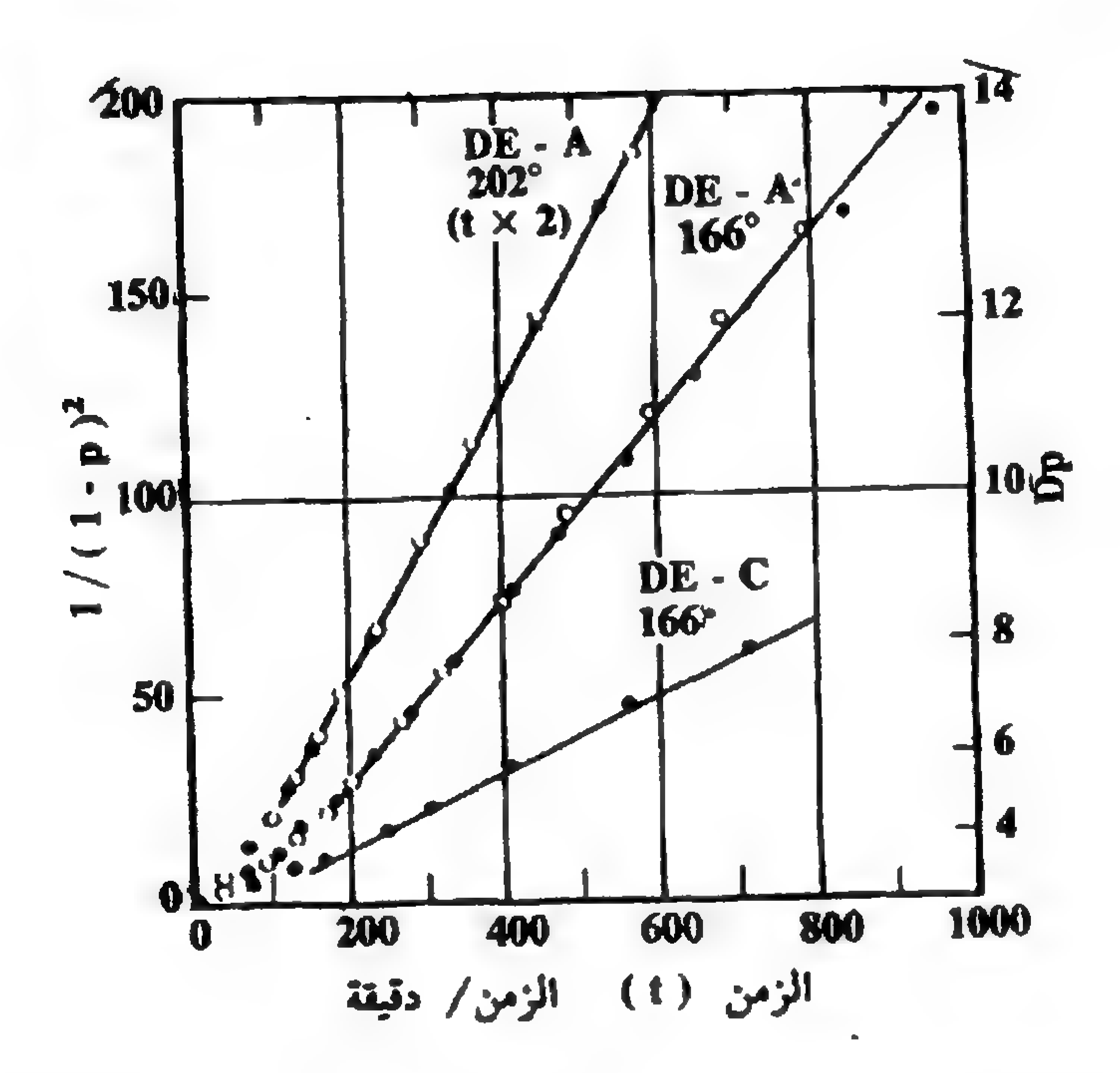
$$2c_0^2kt = \frac{1}{(1-p)^2} + X \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\text{(F)}$$

إن المقدار 1/1-p يمثل النسبة بين تركيز المجاميع الفعالة الكلية فى بداية التفاعل إلى تركيز المجاميع الفعالة غير المتفاعلة وهذا يمثل مقدار مهم

جداً يدعى بدرجة البلمرة Degree of Polymerization (Dp) والذي يعبـــر عنه عادة بـــX^n . وبالتعويض عن قيمة 1/1-p فى المعادلة (F) ينتج :

$$2c_0^2kt = (Dp)^2 + X \;..............(G)$$

أى أن درجة البلمرة تزداد طردياً مع زمن التفاعل وعند رسم العلاقة البيانية بين 1/1-p أو Dp وزمن البلمرة (t) نحصل على العلاقة المبينة فـــى الشكل التالي :



تفاعلات داى اثيلين كلايكول (DE) مع حامض الاديبيك (A) مرة ومع حامض الكاربويك (C) مرة أخرى حيث يظهر علاقة الزمن بـــ Dp .

<u>ثانياً : حركية البلمرة التكثفية فى وجود عامل مساعد خارجي :</u>

<u>Kinetics of externallycatalysed condensation polymerization</u>

وجد أنه عند استعمال عامل مساعد خارجي يكون تركيــز [HA] و $[H^+]$ثابتاً خلال عملية البلمرة ولذلك تصبح معادلة سرعة التفاعل كما يأتي :

$$R_p = -\frac{d[COOH]}{dt}\frac{k_1k_3}{k_2k_{HA}}[COOH][OH] \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (A)$$

فإذا عبرنا عن تراكيز المجاميع الدالة بــ(c) تصبح المعادلة السابقة كما يلي :

$$R_p = -\frac{dc}{dt} = k^{`}C^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (B)$$

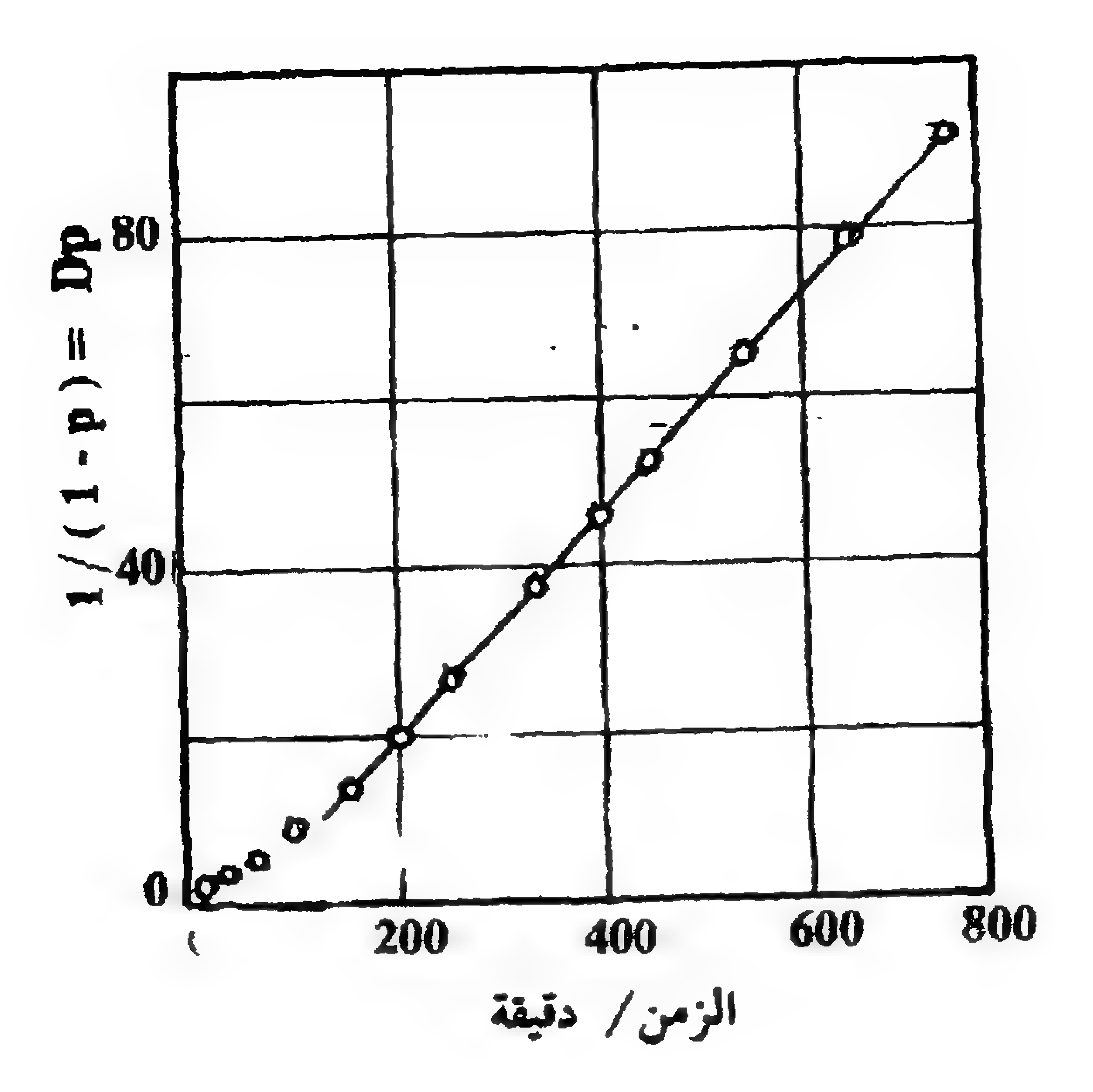
أى أن معادلة سرعة التفاعل هى من الدرجة الثانية بالنسبة لتركيز المونوميرين المستخدمين . أما إذا عبرنا عن التركيز شكل نسبي مثل نسبة المجاميع الدالة غير المتفاعلة ثم تكامل المعادلة السابقة نحصل على :

$$c_0k^{`}t = \frac{1}{1-p} + X \ldots\ldots\ldots\ldots (C)$$

وبالتعويض عن قيمة 1/1-p والمساوية لدرجة البلمرة Dp نحصل على:

$$c_0k^{`}t = Dp + X \ldots\ldots\ldots\ldots (D)$$

وعند رسم العلاقة البيانية بين درجة البلمرة Dp وزمن البلمرة (t) نحصــل على العلاقة المبينة فى الشكل التالي :



تغير Dp مع تغير الزمن عند بلمرة داى اثيلين كلايكول مع حامض الاديبيك بوجود كمية من باراتولوين حامض السلفونيك p-toluenesulfonic (0.4% نسبة مولية) كعامل مساعد

ويلاحظ من الشكل أن درجة البلمرة تزداد بزيادة زمن التفاعــل ، إلا أن معدل الزيادة فى درجة البلمرة مع الزمن تكون أكبر فى حالــة اســتخدام عامل مساعد خارجي مما هو فى حالة عدم استعمال عامل مساعد .

الأسئلة

1 : بين نوع المجاميع الرابطة فى البوليمرات الآتية :

— نايلون –66

— بولي تيرفثالات الاثيلين

— راتنج الميلامين فورمالدهيد

— النشا

— راتنجات الايبوكسي

— بولي سلفون

— بولي (جلايكول الاثيلين)

— بولي يوريثان

— بولي يوريا

— بولي (اوكسيد الاثيلين)

— بولي (ثايوكاربامات) .

2 : أكتب مثالاً على تفاعلات البلمرة التكثفية المناسبة لتحضير البوليمرات المذكورة فى السؤال الأول ؟ ما هى النواتج الثانوية المرافقة لكل تفاعل ؟ وضح أجابتك بمعادلات كيميائية .

3 : لماذا تعد البوليمرات الآتية تكثفية وليست بوليمرات إضافة ؟

— بولي يوريثات

— بولي بنزيل

— بولي كابرولاكتام

— بولي (بارا فنيلين)

— بولي (اوكسيد الاثيلين) .

4 : كيف تعلل عدم اعتماد فعالية المجاميع الدالة على حجم الجزيئة ؟

5 : وضح من الناحية الحركية تغير الوزن الجزيئي للبوليمر التكثفي مع زمن البلمرة ؟

6 : لماذا يكون معدل تغير درجة البلمرة مع الزمن أسرع فى حالة استعمال عامل مساعد خارجي مما فى حالة عدم استعماله ؟

7 : عند بلمرة كميات مولية متكافئة من حامض الاديبيك وهكسامثيلين داي أمين أحسب معدل درجة البلمرة $\overline{D}p$ عند بلوغ نسب المواد المتفاعلة : 0.5 ، 0.8 ، 0.9 ، 0.95 ، 0.98 ، 0.995 كيف تعلل قيم $\overline{D}p$ العالية المستحصل عليها عند نسب التحويل العالية ؟

8 : عدد الطرق التى بواسطتها يمكن السيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمر فى البلمرة التكثفية مع بيان عيوب كل طريقة .

الباب السادس

البوليمرات الصناعية

الباب السادس

البوليمرات الصناعية

Industrialy polymers

وجد إن البولي استرات من أهم البوليمرات الصناعية ولها خـواص ممتازة وتستعمل فى صناعة الأقمشة بالدرجة الأولي ، كمـا تسـتخدم فـى صناعة المواد البلاستيكية المختلفة ، وفى صناعة الأفـلام Films وتحضـر منها أنواعاً من الطلاء الواقي ، والأصباغ مثل أصباغ الكايد Alkyd paints.

1- البولي استرات الخيطية الاليفاتية Linear aliphatic polyesters

تحضر البولي استرات الخيطية عادة من مونوميرين أو أكثر يحتـوى كل مونومير على مجمـوعتين دالتـين Functional group مثـل : بـولي (سكسينات الاثيلين) الذي يحضر من تفاعل جلايكـول الاثيلـين وحـامض السكسينك اللذان لكل منهما دالتين :

$$nHO-CH_2-CH_2-OH + nHOOC-CH_2-CH_2-COOH \xrightarrow{H^+}$$

$$H(O-CH_2-CH_2-O\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C})_nOH + (n-1)H_2O$$

وإذا كانت السلاسل البوليمرية خالية من التراكيب الاروماتية فيسمي بالبولي استر الاليفاتي . وتمتاز البولي استرات الاليفاتية بمرونتها وليونتها أى أن لها خصائص مطاطية لذلك فهي غير صالحة لصناعة خيوط النسـيج ولا

تصلح أيضاً للاستخدامات البلاستيكية لليونتها . ولكن لهذه البولي استرات استعمالات صناعية متعددة أخرى منها :

<u>أولاً : تستعمل كملدنات Plasticizers :</u>

والملدن Plasticizer عبارة عن مادة تضاف إلى العجينة أو الخلطة البلاستيكية لتزيد من مرونتها وليونتها أي لرفع قابلية مطاوعتها للضغط وكذلك تخفض درجة انصهارها ودرجة انتقالها الزجاجية Glass transition temperature (الدرجة الحرارية التي يتحول فيها البوليمر من صلب صلد إلى مرن) ، وتعد البولي استرات الاليفاتية مادة ملدنة بفضل درجة غليانها العالية وعدم تطايرها ولما تضيف للبوليمر من مرونة ومتانة وسهولة التصنيع.

<u>ثانياً : تستعمل كمواد لاصقة Adhesives</u>

وطلاءات Coating واقية للجدران والمعدات المختلفة .

<u>ثالثاً : يمكن تحويل بعض البولي استرات الاليفاتية</u>

وهذه المركبات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة نسبياً إلى مركبات تمتاز بمتانتها وقوتها وذلك بمفاعلتها مع بعض المواد الأخرى القادرة على تكوين ارتباطات تشابكية Crosslinks بين السلاسل البوليمرية كبعض الأحماض اللامائية Anhydrides مثل Maleic anhydride أو حامض الفيوماريك Fumaric acid .

ولقد وجد أنه عند تسخين البولي استرات الاليفاتية ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة المحضرة من حامض السباسيك Sebacic acid وجلايكول الاثيلين أو جلايكول البروبلين مع المواد السابقة ينتج بوليمر له صفات مطاطية ويسمي تجارياً بمطاط بارابلكس Paraplex Rubber.

رابعاً : تستعمل كمواد أولية لتحضير بوليمرات أخرى :

لأن السلاسل البوليمرية تنتهي بمجاميع هايدروكسيلية وكاربوكسيلية (HO/COOH) قابلة للتفاعل لذلك فإن هذه الجزيئات تكون قادرة على البلمرة مع جزئيات ذات مجاميع فعالة أخرى وتكوين بوليمرات جديدة ذات خصائص مفيدة مثل البولي يوريثان Poly urethane الذي يمكن تحضيره من تفاعل البولي استرات الاليفاتية ذات الوزن الجزيئي البسيط مع ثنائي ايزوسيانات Di-isocyanates أو مع ثلاثي ايزوسيانات Tri-isocyanate كما يلي :

$$O{=}C{=}N\sim\sim\sim N{=}C{=}O + HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\sim\sim\sim OH \longrightarrow$$

$$\sim\sim\sim\left(NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\sim\sim\sim\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH\right)\sim\sim\sim$$

2- بولي استرات الخيطية الأروماتية Aromatic Linear Polyesters

تمتاز البولي استرات الاروماتية باحتوائها على تراكيب اروماتية كالبارافنيلين P—phenylene على سبيل المثال في السلاسل البوليمرية . من خواص مزاياها هذه البوليمرات ارتفاع درجة انصهارها ودرجة انتقالها الزجاجية Glass transition ، ومن أنها تستطيع تكوين الألياف الصناعية خاصة إذا كانت قادرة على التبلور Crystallizable . أما إذا لم تتبلور فلا تصلح لصناعة الألياف الصناعية ، بل يمكن استخدامها في الصناعات البلاستيكية . تحضر البولي استرات الاروماتية إما من حامض أروماتي أو من دايول Diol أروماتي .

وفيما يلي جدول درجات إنصهار البولي استرات المحضرة وجدول آخر لخواص بعض البولي استرات المشتقة من دايول كما يلي :

جدول درجات انصهار البولي استرات المحضرة من بلمرة بعض الأحمـــاض الأروماتية ثنائية القاعدة مع جلايكول الاثيلين .

الحامض ثنائي القاعدة	درجة إنصهار (T_m) البوليمر الناتج من الحامض وكلايكول الاثيلين °م	صلاحية البوليمر للألياف
COOH 1 2 3 4 COOH	–	لا يصلح
COOH 1 2 3 4 5 COOH	230–225	جيد
1 COOH 2 3 4 5 HOOC	260–225	جيد
COOH COOH	110	لا يصلح
HOOC 7 COOH 2	220	جيد
COOH COOH	70	لا يصلح
HOOC— —COOH	330	جيد
HOOC COOH	120	لا يصلح

جدول خواص بعض البولي استرات المشتقة من دايول Diol أروماتي

تركيب البولي استر	درجة انصهار البوليمر (T_m) م°	المواصفات
$-\!\left(C(=O)-C_6H_4-C(=O)-O-C_6H_4-O\right)\!-$	500	لا يمكن تصنيعها بسهولة
$-\!\left(C(=O)-C_6H_4-C(=O)-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O\right)\!-$	180	مواصفاته الميكانيكية
$-\!\left(C(=O)-C_6H_4-C(=O)-O-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-O\right)\!-$	360	صعب التصنيع
$-\!\left(C(=O)-O-C_6H_4-O\right)\!-$	330	صعب التصنيع
$-\!\left(O-C_6H_4-O-C(=O)-CH_2-CH_2-C(=O)\right)\!-$	300	صعب التصنيع
$-\!\left(O-C_6H_4-C(=O)-(CH_2)_4C(=O)\right)\!-$	224	ذات مواصفات جيدة وسهل التصنيع

3- بولي تيرفثالات الاثيلين Poly(ethylene terphthalate)

يحضر بولي (تيرفثالات الاثيلين) صناعياً من تيرفثالات الداي مثيل وجلايكول الاثيلين وليست فى تفاعل تيرفثالات ثنائي مثيل بدلاً من حامض التيرفثالات فى تحضير هذا البوليمر يعود إلى صعوبة تنقية المركب الأخير إلى النقاوة المطلوبة للبلمرة بواسطة التبلور Crystallization وذلك لعدم ذوبانه فى معظم المذيبات المعروفة .

$$\text{p-xylene (}CH_3-C_6H_4-CH_3\text{)} \xrightarrow[O_2,\ 150^{\circ}C]{\text{عامل مساعد يحتوى على الكوبلت}} HOOC-C_6H_4-COOH \xrightarrow[H^+]{2\ CH_3OH} CH_3OOC-C_6H_4-COOCH_3$$

بارا - زايلين   حمض التيرفثاليك   تيرفثالات الداي مثيل

ويمكن تحضير تيرفثالات الداي مثيل Dimethyl terphthalate مــن أكسدة البارازايلين p-Xylene إلى حــامض التيرفثاليــك Terphthalic acid ومن ثم أسترة الحامض إلى تيرفثالات الداي مثيل كما مبين أدناه :

أما جلايكول الاثيلين فمصدره الرئيسي هو الاثيلين الذي يحول إلى الجلايكول بإحدى الطرق الآتية :

$$H_2C=CH_2 \xrightarrow{O_2} \underset{\text{أكسيد الاثيلين}}{H_2C\overset{O}{—}CH_2} \xrightarrow[H^+]{H_2O} \underset{\text{جلايكول الاثيلين}}{\overset{OH}{CH_2}-\overset{OH}{CH_2}}$$

$$H_2C=CH_2 \xrightarrow{H_2O,\ Cl_2} \underset{\text{كلوروهيدرين الاثيلين}}{\underset{Cl}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2}} \xrightarrow{NaOH} H_2C\overset{O}{—}CH_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} \underset{\text{جلايكول الاثيلين}}{\underset{OH}{H_2C}-\underset{OH}{CH_2}}$$

ethylene chloro-hydrin

وتتم عملية البلمرة وفقاً للمعادلات الآتية :

$$n\,CH_3OOC-C_6H_4-COOCH_3 + n\,HO-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow[\text{أو قاعدة}]{\text{كحول}}$$

$$(2n-1)\,CH_3OH + -[CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O]-$$

بولي (تيرفثالات الاثيلين)

Poly(ethylene terphthalate)

4- البولي كاربونات Poly carbnonate

هى بولي استرات مشتقة من حامض الكاربونيك والفينولات الثنائية Bisphenols ونظراً لأن حامض الكاربونيك مادة غير مستقرة فيتم التفاعل بمشتقاته الثابتة كالفوسجين $Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$ أو اليوريا $H_2N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ أو داي الكيل كاربونات $RO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR$.

ومن أشهر البولي كاربونات الشائعة تلك المشتقة من المركبات الأروماتية المرتبطة بمجموعتين فينوليتين . حيث استخدم تفاعل شاتون – باومان على الهايدروكينون أو الريزورسينول مع الفوسجين فى البريدين .

$$HO-C_6H_4-OH + Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{\text{بيريدين}} pyr.\,HCl + -[O-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}]_n-$$

بولي (كربونات الـــ(1و4 فنيلين)

ويحضر البولي كاربونات نفسه وذلك بعملية تبادل الاستر كما يلي :

$$HO-C_6H_4-OH + C_6H_5-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_5 \xrightleftharpoons{Base}$$

كربونات الداي فينيل

$$\left[-O-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]_n + C_6H_5-OH$$

بولي (كربونات الـــ 1و4-فنيلين)

وهناك العديد من البولي كاربونات المحضرة ، إلا أن أهمها فى الوقت الحاضـــر هـــى بـــولي كاربونـــات البـــيس فينـــول -أ (Polycarbonate Bisphrenol-A) كما فى الجدول :

درجة الانصهار (T_m) م°	درجة الانتقال الزجاجي (T_g)	التركيب الكيميائي للبوليمر
260–240	150	$\left[-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]$
260–250	180	$\left[-O-C_6H_2Cl_2-C(CH_3)_2-C_6H_2Cl_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]$
225–223	147	$\left[-O-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]$
215–200	120	$\left[-O-C_6H_4-CH(C_6H_5)-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]$
220–200	112	$\left[-O-C_6H_3(CH(CH_3)_2)-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]$

وبيس فينول (أ) هو الاسم التجاري للمركب 2.2-بيس (4-هايدروكسي فنيل) بروبان والذي يحضر تجارياً كما يلي :

$$H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + 2\ C_6H_5-OH \xrightarrow{H^+} HO-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_4-OH$$

اسيتون — فينول — بيس فينول أ

وأهم طريقة شائعة لتحضير البولي كاربونات من البيس فينول "A" هي طريقة تبادل الاسترات كما يلي :

$$n\,HO-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_4-OH + n\ C_6H_5-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_5 \underset{}{\overset{\text{قاعدة}}{\rightleftharpoons}}$$

بيس فينول أ — كربونات الداي فينيل

$$\left[O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right]_n + (n-1)\ C_6H_5-OH$$

5- البولي استرات المتفرعة والمتشابكة

Branched and crosslinked polyesters

تتكون البولي استرات المتفرعة والمتشابكة عند استخدام مونوميرات تحتوى على أكثر من مجموعتين فعالتين ، فيتكون فى البداية بوليمر متفرع ثم يتحول تدريجياً إلى بوليمر متشابك Network polymer ومن الأمثلة على

ذلك هذه البوليمرات الناتجة من تفاعل حامض السكسنيك مع الجلسرين كما يلي :

$$HOOC-CH_2CH_2-COOH + \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} \longrightarrow$$

$$\begin{array}{l} -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}O-CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad HC-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}- \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_2-CO_2-CH_2 \end{array}$$

ويمكن تحويل البولي استرات الخيطية ذات الأوزان الجزيئية البسيط إلى بولي استرات متفرعة أو متشابكة ذات خصائص مرغوبة كدرجة انصهارها (T_m) ودرجة انتقالها الزجاجي (T_g) العاليتن .

ولقد وجد أنه فمثلاً عند تسخين البولي استرات الخيطية مع حامض الماليئيك اللامائي Maleic acid anhydride تتكون سلاسل بوليمرية جديدة ذات وزن جزيئي عالي وتحتوى على رابطة مزدوجة فى السلسلة البوليمرية ومن هذه الرابطة يمكن تشابك السلاسل البوليمرية مع بعضها وذلك باستخدام مادة شابكة مناسبة كالستايرين . وتسخين البولي استر الخيطي غير المشبع والستايرين تتكون الارتباطات التشابكية كما يلي :

$$HO \sim\sim\sim \overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + \text{(maleic anhydride)} \longrightarrow HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O \sim\sim\sim \overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

وتتكثف مجاميع الكاربوكسيل مع مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في سلاسل بوليمرية أخرى مكونة جزيئات بوليمرية عالية في الوزن كما يلي :

$$HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}O\sim\sim\sim\sim\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + 2\,HO\sim\sim\sim\sim$$

$$\longrightarrow \sim\sim\sim\sim O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\sim\sim\sim\sim\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\sim\sim + 2\,H_2O$$

وتضاف كمية محدودة من الستايرين ليحول السلاسل البوليمرية إلى الهيئة الشبكية كما يلي :

$$2\sim\sim\sim O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\sim\sim\sim\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH\sim\sim\sim + C_6H_5-CH=CH_2$$

$$\sim\sim\sim\sim O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH(-CH_2-CH(C_6H_5)-)-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\sim\sim\sim\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\sim\sim$$

$$\sim\sim\sim O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH(-)-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\sim\sim\sim$$

بوليمر متشابك

يمتاز البوليمر المتشابك بصفات ميكانيكية وكيميائيـــة جيـــدة تجعلهـــا صالحة للاستعمال كمادة بلاستيكية وكمواد طلائية . تسمي البولي اســترات المتشابكة بهذه الصورة براتنجات الالكايد Alkyde resin .

6- البولي استرات المشتقة من أحماض غير كاربوكسيلية

Polyesters derived from non carboxylic acids

توجد أنواع من البولي استرات التى تحضر من تفاعل أحماض غيـــر كاربوكسيل مع الجلايكولات كالبولي ســلفونات Polysulphnoate والبـــولي فوسفات Polyphosphate وتحضير هذه الأنواع من البولي استرات كما يلي:

$$n\,HO-C_6H_4-OH + n\,ClSO_2-C_6H_4-SO_2Cl \longrightarrow$$

$$H\!\left(O-C_6H_4-OSO_2-C_6H_4-SO_2\right)Cl + (2n-1)\,HCl$$

بولي سلفونات

$$n\,HO-R-OH + n\,Cl-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle C_6H_5}{|}}{P}}-Cl \longrightarrow H\!\left(O-R-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle C_6H_5}{|}}{P}}\right)_n + (2n-1)\,HCl$$

داى كلوريد حامض الفوسفونيك   بولي فوسفونات

7- البولي اميدات Polyamides

تعرف البولي اميدات تجارياً باسم النـــايلون Nylon . ولقــد أصــبح النايلون بديلاً عن الصوف والحرير الطبيعي فى صناعة الألياف الصناعية .

إن الصوف والحرير والشعر والوبر هى بوليمرات طبيعية Natural polymers بروتينية تكونت فى الخلايا الحيوانية بعمليــات بلمــرة حياتيــة للأحماض الأمينية . تشترك جميع هذه النواتج الطبيعية مع النايلون بكونهــا تتكون من وحدات كثيرة مرتبطة بعضها بالبعض الآخر ارتباطــات اميديــة Amide Linkages $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{H}}-R$ ، كما يلي :

$$H_2N-R-COOH \longrightarrow -\!\!\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R-NH\right)_{\!n}\!-$$

ومن المعروف إن خيوط النايلون تدخل فــي صــناعات متنوعــة ، كصناعة الأنسجة والحبال وفى صناعة الإطارات المطاطية وتدخل أيضاً فى الكثير من الصناعات وفى صناعة الأفلام Films ، وفى صــناعة الأنابيــب وغيرها من المواد الأخرى .

ولو نظرنا الى درجات انصهار هذه البــوليمرات مجــد أنهــا تبــدأ بـــ308° للنايلون 64 ثم تنخفض فى الذي يليه (النــايلون) 65 (لــه درجــة انصهار 223°) . وتنخفض درجات الانصهار كلما زاد عدد ذرات الكربــون بين الارتباطات الاميدية ومن الجدير بالذكر أن البولي اميدات التى يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن النايلون-66 لا تصلح كألياف صــناعية لإنخفــاض درجة انصهارها كما بالجدول . يلاحظ وجود علاقة بين عدد ذرات الكربون الفاصلة بين المجاميع الأميدات وبين درجات انصهارها. فالبولى إميدات التى تكون وحداتها المتكررة حاوية على عدد زوجى من ذرات الكربون واقعة بين

مجموعتى الأميد تكون عادة ذات درجات إنصهار أعلى من البولى إميــدات التى لها عدد فردى من ذرات الكربون بين مجموعتى الأميد بشرط أن تكون الأوزان الجزيئية للنوعين من البوليمرات متقاربة .

جدول بعض أنواع البولي أميدات ودرجات انصهارها التقريبية

الاسم التجاري	القانون الكيميائي للوحدة المتكررة	درجة الانصهار °م
نايلون 3	$-NH-(CH_2)_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	330 – 320
نايلون 4	$-NH-(CH_2)_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	265
نايلون 5	$-NH-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	270– 250
نايلون 6	$-NH-(CH_2)_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	215
نايلون 7	$-NH-(CH_2)_6-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	233
نايلون 8	$-NH-(CH_2)_7-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	200 – 195
نايلون 9	$-NH-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	200
نايلون 10	$-NH-(CH_2)_9-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	188
نايلون 11	$-NH-(CH_2)_{10}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	190– 185
نايلون 12	$-NH-(CH_2)_{11}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	180
نايلون 64	$-NH-(CH_2)_4-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	308
نايلون 65	$-NH-(CH_2)_5-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	223

تابع جدول بعض أنواع البولي أميدات ودرجات انصهارها التقريبية

الاسم التجاري	القانون الكيميائي للوحدة المتكررة	درجة الانصهار °م
نايلون 66	$-NH-(CH_2)_6-NH-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	265
نايلون 104	$-NH-(CH_2)_4-NH-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	236
نايلون 105	$-NH-(CH_2)_5-NH-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	186
نايلون 106	$-NH-(CH_2)_6-NH-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	228

كما نرى من الجدول أن درجات انصهار البولي اميدات تنخفض بزيادة عدد ذرات الكربون المحصورة بين الكربونيل ومجموعة NH في الوحدات المتكررة مثلاً درجة إنصهار النايلون 10 هو أقل بكثير من درجة انصهار النايلون 4 أو نايلون 5 .

كما يلاحظ أن درجات انصهار البولي اميدات عالية نسبياً مقارنة بدرجات انصهار البولي استرات ، فدرجة انصهار بولي (هكسامثيلين) اديب أميد) والمعروف بنايلون 66 تبلغ 265°م بينما درجة انصهار بولي (هكسامثيلين اديبات) هى 260°م فقط .

تمتاز البولي اميدات الاروماتية عادة لانها متضمنة بدرجات انصهارها العالية وثباتها الحراري الجيد لأنها متضمنة سلسلة من اميدات التيرفثال ، فإذا كان البولي أميد مشتقاً من تركيب الوحدة المتكررة لأحدى هذه الأنواع هى :

$$-\!\!\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-HN-C_6H_4-NH\right)$$

والجدول كما يلي :

درجات انصهار بعض التيرفثا لاميدات المشتقة من ثنائي امينـــات مختلفـــة حاوية على عدد مختلف من ذرات الكربون .

الداي أمين	درجة الانصهار البلورية °م
اثيلين داي امين	455
تراي مثيلين داي امين	399
تترا مثيلين داي أمين	436
بنتامثيلين داي أمين	353
هكسا مثيلين داي أمين	371
هبتا مثيلين داي أمين	341

يعد النايلون 66 من أجود أنواع البـــولي اميـــدات لانتـــاج الأليـــاف الصناعية، ويليه البولي (اوميجا – كابروامايد) وفيما يلي معادلة تحضير كـــل منهما:

$$HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NH_2(CH_2)_6\text{-}NH_2 \longrightarrow$$

Adipic acid

حمض الأديبيك

$$-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- \quad \overset{+}{N}H_3-(CH_2)_6\text{-}\overset{+}{N}H_3$$

ملح النايلون

$$\downarrow \Delta$$

$$HO\!\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH\text{-}(CH_2)_6-NH\right)_n H + (2n\text{-}1)\,H_2O$$

نايلون 66

ويحضر النايلون 6 على النطاق التجاري من الكايرو لاكتام الذي يمكن بلمرته أيونياً (أنايونياً أو كاتايونياً) وكما يلي :

$$\text{كايرو لاكتام (ring: } CH_2-CH_2-C(=O)-NH-CH_2-CH_2-CH_2\text{)} \longrightarrow -\!\!\left(\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-(CH_2)_5-NH\right)\!\!-_n$$

نايلون 6

كايرو لاكتام

7- البولي يوريا Polyurea

البولي يوريا أحد أنواع البولي أميدات وذلك لوجود ارتباطات اميديـــة فى السلسلة البوليمرية ولهذه البوليمرات التركيب الآتي :

$$\sim\sim\sim HN-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH\sim\sim\sim$$

وطرق تحضير البولي يوريا هى كما يلي :

أولاً : معاملة الفوسجين بثنائي الأمين :

$$\underset{\text{الداي أمين}}{nH_2N-R-NH_2} + \underset{\text{الفوسجين}}{nCl-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Cl} \longrightarrow$$

$$\left[H_2N-R-NH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\right]_n + (2n-1)\,HCl$$

يستخدم البولي يوريا صناعياً لتحضير خيوط الأنسجة كمـــا فـــى النـــايلون ، ويمتاز بمتانته وارتفاع درجة انصهاره نسبة للنايلون .

ثانياً : تفاعل مركبات الداي أمين مع داي فنيل كربونات :

$$nH_2N-R-NH_2 + nC_6H_5-O-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-O-C_6H_5 \longrightarrow$$

الداي أمين — داي فنيل كربونات

$$\left[-NH-R-NH-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-\right]_n + (2n-1)C_6H_5OH \longrightarrow$$

بولى يوريا — فينول

ثالثاً : تفاعل مشتقات البس يوريثان مع الداي أمينات :

$$nH_2N-R-NH_2 + nC_2H_5-O-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-NH-R'-NH-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-O-C_2H_5 \longrightarrow$$

داي أمين — بس يوريثان

$$\left[-NH-R-NH-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-NH-R`-NH-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-\right]_n + (2n-1)C_6H_5OH$$

رابعاً : بتفاعل الايسوسيانات مع الأمينات الثنائية :

$O{=}C{=}N{-}C_6H_3(CH_3){-}N{=}C{=}O \; + \; H_2N{-}C_6H_4{-}O{-}C_6H_4{-}NH_2 \longrightarrow$

2و4-تولوين داي ايسوسيانات   4و4- داي امينو داي فنيل ايثر

$\left[-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-HN-C_6H_3(CH_3)-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-C_6H_4-O-C_6H_4-NH- \right]_n$

8- بولي يوريثان Polyurethane

ويسمي أيضاً ببولي كاربامات نسبة إلى حامض الكارباميك H_2N-COOH . هناك تشابه بين تركيب البولي يوريا والبولي يوريثان حيث يمكن اعتبارهما مشتقات حامض الكربونيك . للبولي يوريثان استعمالات متعددة منها فى صناعة الألياف والخيوط وخاصة المرنة منها والمواد اللاصقة ، والاطلية ، والمطاط وكذلك فى صناعة البلاستيك الاسفنجي بنوعيه المرن والصلب .

طرق تحضير البولي يوريثان

أولاً : تفاعل بس كلورفورمات مع الداي أمينات :

ويتم تحضير البس كلوروفورمات من تفاعل الفوسجين مع الدايولات Diols أو مع البس فينولات كما يلي :

$$2Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + HO-R-OH \longrightarrow Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + 2HCl$$

البس كلوروفورمات .

ثم يفاعل ألبس كلوروفورمات مع الداي أمينات :

$$nCl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + nH_2N-R'-NH_2 \longrightarrow Cl\left[\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-R'-NH\right]_nH + (2n-1)HCl$$

ويكون تفاعل الفوسجين فى الخطوة الأولي أسرع من تقاعــل الــبس كلوروفورمات مع الداي أمين والبوليمر الناتج من هذا التفاعــل لــه درجــة انصهار ودرجة تلين Softening point أقل مما للبولي أميدات .

<u>ثانياً : تفاعل كلوريد البس الكرباموئيل مع البس فينولات كما يلي :</u>

$$nCl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\langle\text{piperazine}\rangle N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + nHO-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-OH \longrightarrow nCl\left[\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\langle\text{piperazine}\rangle N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O\right]_nH + (2n-1)HCl$$

بولى يوريثان

ثالثاً : إضافة الكحولات إلى الداي ايسوسيانات :

ويمكن إسراع التفاعل بإضافة كميات قليلة من أمين أو من ملح معدني كعامل مساعد كما يلي :

$$HO-R-OH + O=C=N-R'-N=C=O \longrightarrow$$

$$\left[O-R-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-R'-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C} \right]$$

ويمكن أن يستخدم البولي يوريثان المحضر بهذه الطريقة في صناعة ألياف مرنة أو مركبات مطاطية وذلك عن طريق إجراء البلمـــرة المشـــتركة Copolymerization بين البولي يوريثان أعلاه وبولي أستر ذو وزن جزيئي قليل . حيث يحدث التفاعل بين نهايات البـــولي أســـتر المنتهيـــة بمجـــاميع الهيدروكسيل وبين مجموعة الايزوسيانات الحرة في البولي يوريثان .

$$\sim\sim\sim OH + \sim\sim\sim N=C=O \longrightarrow NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O\sim\sim\sim$$

بولي أستر — بولي يوريثان — بوليمر مشترك (كوبوليمر)

ويمكن تحويل البوليمر المشترك (كوبوليمر) أعلاه إلى مادة مطاطيـــة بمفاعلتها مع كمية إضافية من البولي يوريثان حيث ينـــتج بـــوليمر مشـــترك متشابك ذو مجاميع رابطة من نوع جديد تسمي الوفانات Allophanate كمـــا يلي :

$$\sim\sim NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O\sim\sim + \sim\sim N=C=O \longrightarrow \sim\sim N-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O\sim\sim$$

$$\begin{array}{l} | \\ C-O \\ | \\ NH\sim\sim \end{array}$$

وقد أمكن تحضير بولي يوريثان متشابك بمفاعلة البولي يوريثان مع أستر محضر من كحول متعدد الهيدروكسيل فيكون بذلك محتوياً على مجاميع هيدروكسيل جانبية حرة يمكنها أن تتفاعل مع مجاميع الايزوسيانات الحرة كما يلي :

$$\sim\sim\sim\underset{OH}{|}\sim\sim\sim + \sim\sim\sim N{=}C{=}O \longrightarrow \sim\sim\sim\underset{\underset{\underset{\underset{\wr}{NH}}{|}}{\underset{|}{C=O}}}{\underset{|}{O}}\sim\sim\sim$$

البولي يوريثان المسامي (الاسفنجي) Polyurethane foam

تستخدم كميات كبيرة من البولي يوريثان على هيئة كتل مسامية تسمى بالرغوة Foam أو البلاستيك المسامي ويصنع على نوعين هما :

1- البلاستيك المسامي المرن Flexible foam

2- البلاستيك المسامي الصلد Rigid foam

يستخدم النوع الأول فى كثير من الأغراض منها فى صناعة الأثاث ومقاعد السيارات بينما يستخدم النوع الثاني لتغليف الأجهزة أثناء شحنها وفى تغطية السقوف لغرض المحافظة على الحرارة والصيانة .

وهناك طرقاً متعددة لصناعة البلاستيك المسامي وفقاً لنوع البوليمر ، ولكنه بشكل عام هناك طريقتان رئيسيتان هما :

الطريقة الأولى (الطريقة الميكانيكية):

الأولي تسمي بالطريقة الميكانبكية mechanical foaming وفى هـذة الطريقة يتم نفخ منصهر البوليمر بطرق ميكانيكية كاستخدام تيار مـن غـاز خامل ينطلق بسرعة مناسبة خلال عجينة البلاستيك فتتكون تجاويف ومسامات كثيرة بفعل فقاعات الغازَ ، وهكذا يتكون بوليمر مسـامي تتخللـه فقاعـات هوائية. وتعتبر هذه الطريقة غير ناجحة مع بعض البوليمرات الأخرى مثـل البولي ستايرين المسامي Polystyrene foam .

الطريقة الثانية (الطريقة الكيميائية)

والطريقة الثانية لإنتاج الرغوة البوليمرية هـي الطريقـة الكيميائيـة وتكون باستخدام مواد كيميائية غير مستقرة تتفكك بتـأثير الحـرارة وينـتج غازات داخل العجينة البلاستيكية فتسلك كعوامـل نافخـة Foaming agents ومن المواد المستعملة لهذا الغرض على النطاق الصناعي هى مادة الازوبس أيزوبيوتيرونتريل "AIBN" التى تتفكك عند تسخينها فوق درجة 45°م وينتج غاز النتروجين كما يلي :

$$(CH_3)_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}-N=N-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2 \longrightarrow 2\,\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2 + N_2\uparrow$$

بالإضافة إلى المواد النافخة تضاف إلـى منصـهر بعـض المـواد المستحلبة Emulsifire والمثبتات Stabilizers لغـرض تثبيـت البـوليمر المسامي وبالنسبة إلى البولي يوريثان المسامي فـيمكن تحضـيره مـن دون

إضافة مواد نافخة وذلك لإمكانية تفاعل مجاميع الايزوسيانات فـي البـولي يوريثان مع مركبات خاصة بحيث تحرر غازات وأبخـرة تسـلك كعوامـل نافخة.

ولقد وجد أنه عند إضافة كميات محددة من الماء إلى البولي يوريثـان ذو الوزن الجزيئي البسيط والتى تنتهي سلاسلة بمجاميع الايزوسيانات يؤدي إلى التفاعل وتكوين ارتباطات أميديـة (-NH-CO-) كـالتى فـي اليوريـا ومصحوبة بفقدان جزيئات من غاز ثاني أكسيد الكربون.

وهذا التفاعل يزيد الوزن الجزيئي للبوليمر من ناحية ويقوم ثاني أكسيد الكربون الناتج بعملية النفخ مكوناً البولي يورثان المسامي من ناحية أخـرى كما يلي :

$$2\,OCN\sim\sim\sim NCO + H_2O \longrightarrow OCN\sim\sim\sim NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH\sim\sim\sim$$

$$\longrightarrow OCN\sim\sim\sim NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH\sim\sim\sim NCO + CO_2\uparrow$$

أما البولي آسترات المنتهية بالكربوكسيل فيفاعل مع الايسوسيانات لتحضـير البلاستيك المسامي المرن حيث تتكون المجاميع الأميديـةAmide Linkage كما يلي :

$$HOOC\sim\sim\sim COOH + \text{(2,4-toluene diisocyanate: } CH_3,\ NCO,\ NCO) \xrightarrow{\Delta} \sim\sim\sim\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-C_6H_3(CH_3)-NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}\sim\sim\sim + CO_2$$

والداي ايزوسيانات المألوفة الاستعمال لهذا الغرض مزيج مـــن 2،4 ، 2،6- داي ايزوسيانات الطولوين Toluenediisocyanate وكذلك 4 و4`-داي فنيل ميثان - داي ايزوسيانات 4,4`-diphenylmethane diisocyanate .

وتعجل هذه التفاعلات عادة بواسطة بعض الأملاح الفلزية مثـــل 2- اثيل هكسوات القصديروز Stannous-2-ethyl hexoate وبعض الأمينـــات الثالثية tertiary amines مثل المركب Diazabicyclo 2-2-2 octane .

راتنجات الفينول فورمالدهيد Phenol-Formaldehyde Resins

تعتبر هذه البوليمرات من أقدم أنواع البوليمرات الصناعية المخلقـــة ، ويعرف تجارياً تحت أسم "فينوبلاست Phenoplast" ويحضر البولي فينـــول فورمالدهيد بطريقتين :

الطريقة الأولي يستخدم فيها عامل مساعد قاعدي ويتكون فى البدايـــة بوليمر يسمي تجارياً بـــ "ريسول Resole" وعند معاملته الحرارة يتحول إلى بوليمر صلب .

أما الطريقة الثانية فيستخدم فيها عامل مساعد حامضي ويتكون فـــى البدايـــة بوليمر يسمي بالنوفولاك "Novolac" الذي يتطلب إضافة كميات جديدة مـــن الفورمالدهيد ليأخذ البوليمر تركيبه النهائي كما يلي :

$$C_6H_5OH + H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow{\text{قاعدة}} \text{phenol-formaldehyde resin}$$

راتنجات الميلامين فورمالدهيد Melamine-Formaldehyde Resin

الملامين جزيئة حلقية غير متجانسة ويمكن أن تحضر من بلمرة ثلاث جزيئات من السياناميد Cyanamide كما يلي :

$$3\,H_2N-C\equiv N \xrightarrow{\text{حرارة}} \text{melamine}$$

ويحضر السياناميد من الجير الحي والكربون كما يأتي :

$$CaO + 3\,C \xrightarrow{2000\ ^{\circ}\text{م}} CaC_2 + CO$$

الأسئلة

1 : ما هي ميزات السلسلة الجزيئية فى البولي استرات الصالحة لصناعة الأنسجة . مع ذكر فوائد البولي آسترات الاليفاتية .

2 : أكتب المعادلات الكيميائية لتحضير المركبات الآتية صناعياً :

أ- تيرفثالات الداي مثيل .

ب- جلايكول الاثيلين .

ج- بــولي (كربونــات الـــ 1 ، 4-فنيلــين) Poly(1,4-phenylene carbonate)

3 : أشرح تفاعل الاسترة بطريقة تبــادل الاســترات Transesterification وبين ميزاتها مع بيان أمثلة ومعادلات كيميائية .

4 : إشرح تفاعل كولبي Kolbe وبين دوره فى تحضير البولي استرات أكتب ميكانيكية للتفاعل .

5 : كيف تحضر بوليمر متشابك من المركبات الآتية :

1- حامض الماليئيك maleic anhydride .

2- بولي استر ذو التركيب الجزيئي التالي :

$$-\!\!\left(\!\!-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_2CH_2\ O-\!\!\right)\!\!-$$

3- كمية ضئيلة من السنتايرين .

أكتب المعادلات اللازمة .

6 : إشرح كيفية تحضير المواد البلاستيكية الآتيــة مــع ذكــر المعــادلات الكيميائية.

1- النوفولاك .

2- الريسول .

3- الملانوبلاست .

4- راتنج اليوريا فورمالدهيد .

7 : إشرح ميكانيكية البلمرة بين الفورمالدهيد والفينول .

أ- في وسط حامضي .

ب- في وسط قاعدي .

8 : إشرح طريقة تحضير البلاستيك المسامي وما هي استعمالاته .

9 : كيف يحضر النايلون 66 . أشرح ذلك بمعادلات كيميائية . ما هى أهــم النقاط الهامة التى يجب ملاحظتها فى هذه الصناعة .

10 : أشرح دور الرابطة الهيدروجينية فى البولي اميدات فى تسهيل عمليــة بلورتها وارتفاع درجات انصهارها ودرجات انتقالها الزجاجية.

الباب السابع

البوليمرات بالإضافة

الباب السابع

البلمرة بالاضافة

Polymerization by addition

البوليمرات بالإضافة :

Freeradical Chain Growth Polymerization

يمكن تقسيم بلمرة الإضافة إلى نوعين رئيسيين هما :

أولاً : البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة .

ثانياً : البلمرة ذات النمو المتسلسل الأيونية ، وتكون على نوعين : البلمرة الأنيونية والبلمرة الكاتيونية نحن نعلم أنه إذا كانت المجاميع المعوضة كبيرة الحجم فإنها تعيق البلمرة بسبب الإعاقة الفراغية Steric hindrance . أما إذا كانت المجاميع المعوضة من النوع الذي تسحب الالكترونات Electron withdrawing فإنها تؤدي إلى تقليل الكثافة الالكترونية على الكربون المتصل بالرابطة المزدوجة . وفي هذه الحالة يفضل بلمرة المونومير بالميكانيكية الانيونية Anionic polymerization، كالاكريلونتريل مثلاً . بينما إذا كانت المجاميع المعوضة واهبة للالكترونات Electron donating groups فإنها تزيد الكثافة الالكترونية على الرابطة المزدوجة ، ولذلك يفضل بلمرة مثل هذا المونومير بالطريقة الكاتيونية ومثال ذلك البروبلين . وبصورة عامة فإن معظم المونوميرات غير المعاقة فراغياً يمكن بلمرتها بواسطة

الجذور الحرة . ويوضح الجدول نوع البلمرة المناسبة لعدد من مونـــوميرات الفينيل المهمة تجارياً.

نوع البلمرة المناسبة لبلمرة مونوميرات الفينيل المهمة صناعياً

المونومير	التركيب الكيميائي	نوع البلمرة		
		جذور حرة	كاتيونية	أنيونية
اثيلين	$CH_2 = CH_2$	√	√	√
1و3-بيوتادايين	$CH_2 = CH - CH = CH_2$	√	√	√
1و1-داي الكيـــل أولفين	$R_2C=CH_2$	x	√	x
ستايرين	$H_2C=CH-C_6H_5$	√	√	√
أولفـــين أحـــادي الهالوجين	$HC(X)=CH_2$	√	x	x
استرات الفينيل	$R-C(=O)-O-CH=CH_2$	√	x	x
اكريلات المثيل	$H_2C=CH-C(=O)-OMe$	√	x	√
اكريلونتريل	$CH_2 = CH - CN$	√	x	√
مثيل اكريلونتريل	$CH_3C(CN)=CH_2$	√	x	√
اكريل أميد	$H_2C=CH-C(=O)-NH_2$	√	x	√

مثيل أكريل أميد	$H_2C=C(CH_3)-C(=O)-NH_2$	√	x	√
ايثر الفينيل	$H_2C=CH-O-R$	x	√	x

أنواع البادئات المستخدمة فى البلمرة بواسطة الجذور الحرة :

Type of Initiators used in free redical polymerization

إن البادئات المستخدمة بشكل عام فى هذه البلمرة هى مركبات لها القدرة على توليد جذور حرة فعالة وقادرة على الارتباط بجزئيات المونومير، لتكوين مراكز فعالة بهيئة جذور حرة يمكنها إضافة مزيداً من جزئيات المونومير ، وتكوين سلاسل بوليمرية طويلة فى فترة وجيزة من الزمن . وهناك أنواعاً مختلفة من هذه البادئات تستعمل فى بلمرة مونوميرات الفينيل ولكل منها ميزاتها الخاصة التى تجعلها مناسبة لبلمرة مونوميرات معينة ولاستخدامات وظروف معينة .

أولاً : البادئات الحرارية Thermal Initiators

وتشمل هذه على مركبات غير مستقرة نسبياً وتتفكك بتأثير الحرارة مكونة جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة ومن أهم أصناف هذه المركبات هى البيوركسيدات Peroxides والهيدروبيروكسيدات Hydroperoxide ومركبات الأزو Azo-compounds والداى أزو Diazo-compounds وتسمي مثل هذه البادئات فى بعض الأحيان بالعوامل المساعدة الحرارية *Thermal* catalysts ، وهناك عدداً كبيراً من المركبات المختلفة تعود إلى الأصناف السابقة لكنها تختلف من حيث طاقة تفككها ، ولعل أكثر

هذه المركبات استخداماً على النطاق الصناعي هو بيروكسيد البنزويل Benzoyl Peroxide وبيروكسيد الكيومين Cumene Peroxide وازوايزو بيوتيرونتريل Azoisobuteronitrile (AIBN) والمعادلات التالية توضح ذلك:

1.

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-O-O-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-C}_6\text{H}_5 \xrightarrow[\Delta]{80\text{-}95} 2\,\text{C}_6\text{H}_5\text{COO} \longrightarrow 2\,\text{C}_6\text{H}_5 + 2CO_2$$

بيروكسيد البنزويل

2.

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(CH}_3)_2\text{-O-O-C(CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5 \xrightarrow[\Delta]{120\text{-}140°} 2\,\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(CH}_3)_2\text{-O}$$

بيروكسيد الكيومين

3.

$$H_3C\text{-C(CH}_3)(CN)\text{-N=N-C(CH}_3)(CN)\text{-}CH_3 \xrightarrow[\Delta]{50\text{-}70°} 2\,H_3C\text{-}\dot{C}(CH_3)(CN) + N_2$$

ازوايزوبيوتيرونتريل

ثانياً : البادئات الضوئية Photoinitiators

أن معظم المركبات التى تتفكك بتأثير الحرارة تتفكك أيضاً بتأثير الضوء وبطول موجي مكونة جذوراً حرة كما هو الحال مع بعض مركبات

الكربونيل والهاليدات والمركبـــات العضـــوية المعدنيـــة Organometalics والمعادلات التالية توضح ذلك :

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' \xrightarrow{hv} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot + R'\cdot$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}-C_6H_5 \xrightarrow{hv} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot + C_6H_5-\overset{OH}{\overset{|}{C}}\cdot-H$$

وقد تتكون الجذور الحرة من جزئيات المونومير نفسها ، وذلك عنــد تعرضها لضوء ذو طول موجي معين ، كما هو الحال مع الســتايرين مــثلاً الذي يكون جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة كما يلي :

1. $$C_6H_5-HC=CH_2 \xrightarrow{hv} C_6H_5 + .CH=CH_2$$

2. $$C_6H_5-HC=CH_2 \xrightarrow{hv} C_6H_5-CH=CH + H\cdot$$ أو

3. $$C_6H_5-HC=CH_2 \xrightarrow{hv} C_6H_5-\dot{C}H-\dot{C}H_2$$ أو

ثالثاً : بادئات الأكسدة والاختزال Redox Initiators

تستغل الكثير من تفاعلات الأكسدة والاختزال فـــى تكـــوين الجـــذور الحرة، وهذه خاصية مهمة لأن تكون الجذور الحرة يتم بسرعة فى درجـــات

حرارية منخفضة تتراوح بين (0–50) °م وتستعمل مثل هذه المواد بكثرة في البلمرة المستحلبة Emulsion polymerization . وقد تكون تفاعلات الأكسدة والاختزال عضوية أو لاعضوية ، ومن أمثلة هذه التفــاعلات هــي تفكــك البيروكسيدات بوجود أيونات الحديدوز كعوامل مختزلة كما يلي:

1. $ROOR + Fe^{++} \rightarrow RO^{\cdot} + RO^{\cdot} + Fe^{+++}$

2. $RC(=O)-O\,OR + Fe^{++} \longrightarrow RCOO^{-} + RO^{\bullet} + Fe^{+++}$

3. $O_3S-O-O-SO_3^{-} + Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + SO_4^{=} + SO_4^{\cdot}$

حركية بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة

Kinetics of free radical addition polymerization

بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة المتمثلــة بخطــوات البــدء . والتكاثر أو الانتشار والانتهاء ولغرض توضيح حركيــة البلمــرة بواســطة الجذور الحرة نأخذ مثالاً عاماً كالمونومير M والبادئ I .

1- مرحلة البدء تتلخص بخطوتين ، خطوة تفكك البادئ لتكــوين الجــذور الحرة وخطوة ارتباط الجذور الحرة مع جزيئة المونومير لتكوين مركــز فعال كما يلي :

$$I \xrightarrow{k_d} 2R$$

$$R\cdot + M_1 \xrightarrow{k_a} R-M_1$$

حيث أن k_d ثابت تفكك البادئ *Decoposition Constant* ، k_a ثابت إضافة الجذر الحر إلى المونومير .

2- **مرحلة التكاثر أو الانتشار Propagation step** وتتضمن إضافة مزيد من جزئيات المونومير إلى المركز الفعال المتكون من مرحلة البدء كما يلي :

$$R{-}M_1\cdot + M \xrightarrow{k_p} RM_2\cdot$$

$$RM_2\cdot + M \xrightarrow{k_p} RM_3\cdot$$

$$RMx\cdot + M \xrightarrow{k_p} RMx\cdot + 1$$

حيث k_p يمثل ثابت سرعة التكاثر ، ويلاحظ أن ثابت السرعة لجميع خطوات التكاثر متساوي ، لأن سرعة التفاعل لا تعتمد على حَجم السلسلة البوليمرية .

3- **أما مرحلة الانتهاء Termination** فتتضمن أكثر من نوع تفاعلات الانتهاء وأهمها :

أ- تفاعلات ازدواج الجذور الحرة coupling :

$$Mx\cdot + My\cdot \xrightarrow{k_{tc}} M_{x+y}$$

ب- تفاعلات الاضمحلال Disproportionation وتتم بين أثنين من السلاسل البوليمرية النامية حيث تتحول أحداهما إلى سلسلة منتهية برابطة مزدوجة والأخرى مشبعة :

$$Mx\cdot + My\cdot \xrightarrow{k_{td}} M_x + M_y$$

جـ- تفاعلات انتقال السلسلة النامية Chain-transfere reactions فقد تنتقل السلسلة النامية إلى جزيئة مونومير أو إلى جزيئة المذيب أو إلى سلسلة بوليمر كما مبين أدناه على التوالي :

$$Mx\cdot + M \xrightarrow{k_{tr}M} M_x + M\cdot$$

$$Mx\cdot + S\ (\text{مذيب}) \xrightarrow{k_{tr}S} M_x + S\cdot$$

$$Mx\cdot + P\ (\text{بوليمر}) \xrightarrow{k_{tr}P} M_x + P\cdot$$

$$Mx\cdot + P\ (\text{بادئ}) \xrightarrow{k_{tr}I} M_x + I\cdot$$

يمكن التعبير عن سرعة تفاعل البدء كما يأتي :

$$R_i = \left(\frac{-d[M.]}{dt}\right)_i = 2fk_d[I]$$

حيث أن f يمثل نسبة الجذور الحرة الفعالة الناتجة عن تفكك البادئ . ويقصد بالفعالة هنا الجذور الحرة القادرة على النمو وتكوين السلاسل البوليمرية و$[I]$ يمثل تركيز البادئ المستخدم فى البلمرة R_i سرعة تفاعل البدء . إن سرعة تفاعل الانتهاء هى مجموع سرع تفاعلات الانتهاء والتى تحدث فعلاً أثناء البلمرة فإذا كان الانتهاء يحدث فقط من جراء ازدواج الجذور الحرة فتكون سرعة تفاعل الانتهاء كما يلي :

$$R_t = \left(\frac{-d[M.]}{dt}\right)_t = 2k_t[M.]^2$$

أما إذا كانت جميع تفاعلات الانتهاء تحدث فعلاً فيعبر عن سرعة تفاعل الانتهاء كما يأتي :

$$R_t = 2k_t[M.]^2 + k_{td}[M_x.][M_y.] + k_{tm}[M_X.][M] + k_{tr}[M_X.][S]$$

ازدواج اضمحلال انتقال إلى المونومير انتقال إلى المذيب

$$+ k_{t.P}[M_X.][P.] + k_{tr.I}[M_X.][I]$$

انتقال السلسلة إلى المذيب انتقال إلى البوليمر

باختيار ظروف البلمرة المناسبة يمكن التقليل من حدوث الكثير من تفاعلات الانتهاء السابقة الذكر عدا تفاعل الانتهاء بواسطة ازدواج الجذور الحرة . ويلاحظ مما سبق أن تركيز الجذور الحرة *[M.]* يبقى ثابتاً خلال عملية البلمرة لأنه يحدث هناك نوعاً من الإتزان بين عدد المراكز الفعالة المتكونة وعدد السلاسل النامية المنتهية وعليه فإن سرعة تفاعل البدء تكون مساوية تقريباً لسرعة تفاعل الانتهاء عند حالة الإتزان أو ما يسمى بحالة الاستمرار أو الأستقرار Steady state .

$$R_i = R_t$$

وبالتعويض عن قيم R_i وعن R_t نحصل على :

$$2fk_d[I] = 2k_t[M.]^2$$

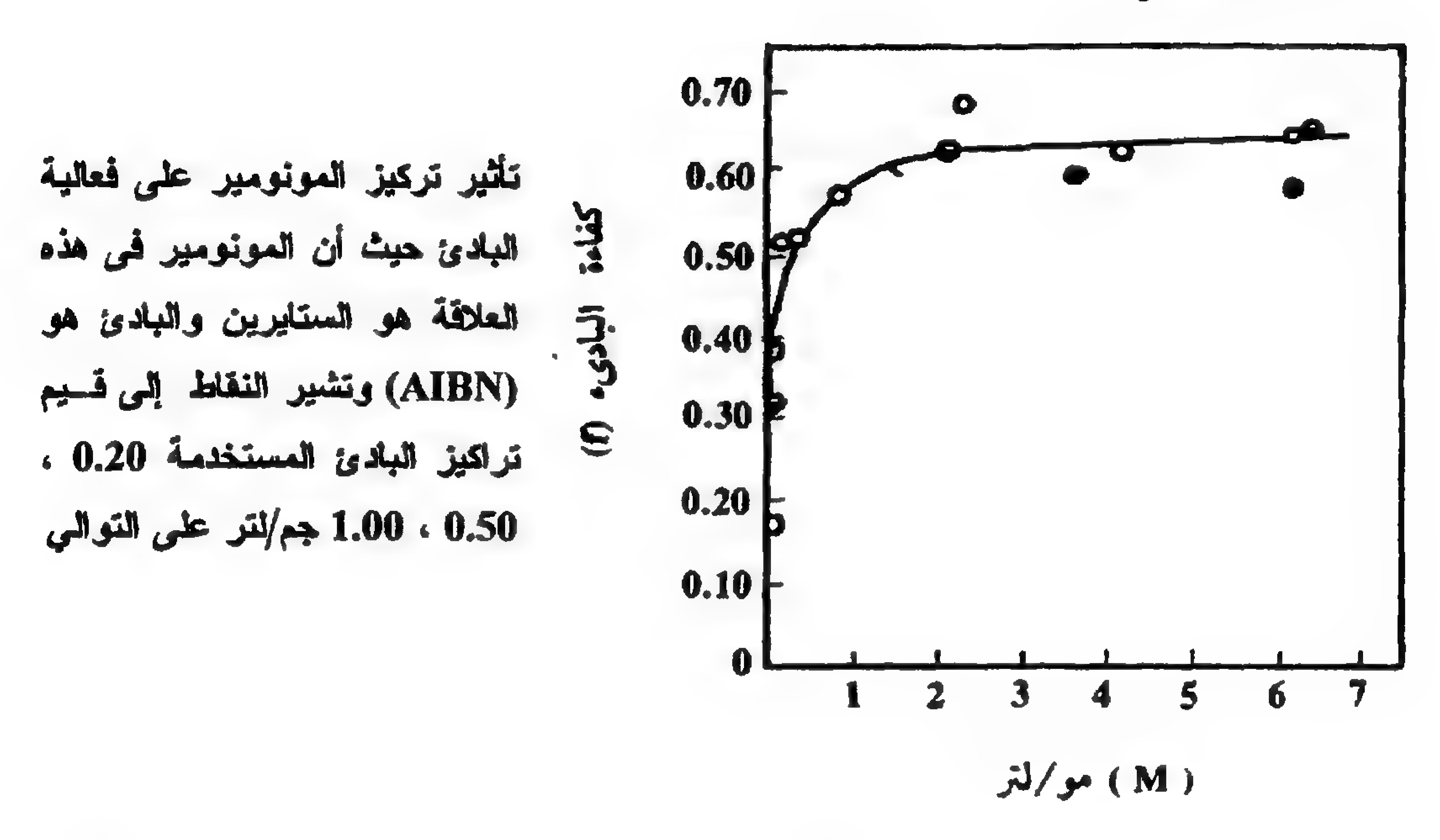
$$[M.] = \left(\frac{fk_d[I]}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}}$$

أما سرعة تفاعل التكاثر أو الانتشار propagation فيعبر عنها كما يلي :

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p[M][M.]$$

ويمكن التعويض عن قيمة $[M.]$ فى المعادلة السابقة .

ويلاحظ أن سرعة البلمرة تتناسب تناسباً طردياً مع الجذر التربيعي لتركيز البادئ $[I]^{\frac{1}{2}}$ وتركيز المونومير $[M]$. ومن ناحية أخرى فقد وجد بأن قيمة (f) لا تعتمد على تركيز المونومير إذا كانت فعالية البادئ عالية ، ولكن عندما تكون فعالية البادئ واطئة فإن f تعتمد على تركيز المونومير كما بالشكل التالي :



تأثير تركيز المونومير على فعالية البادئ حيث أن المونومير فى هذه العلاقة هو الستايرين والبادئ هو (AIBN) وتشير النقاط إلى قيم تراكيز البادئ المستخدمة 0.20 ، 0.50 ، 1.00 جم/لتر على التوالي

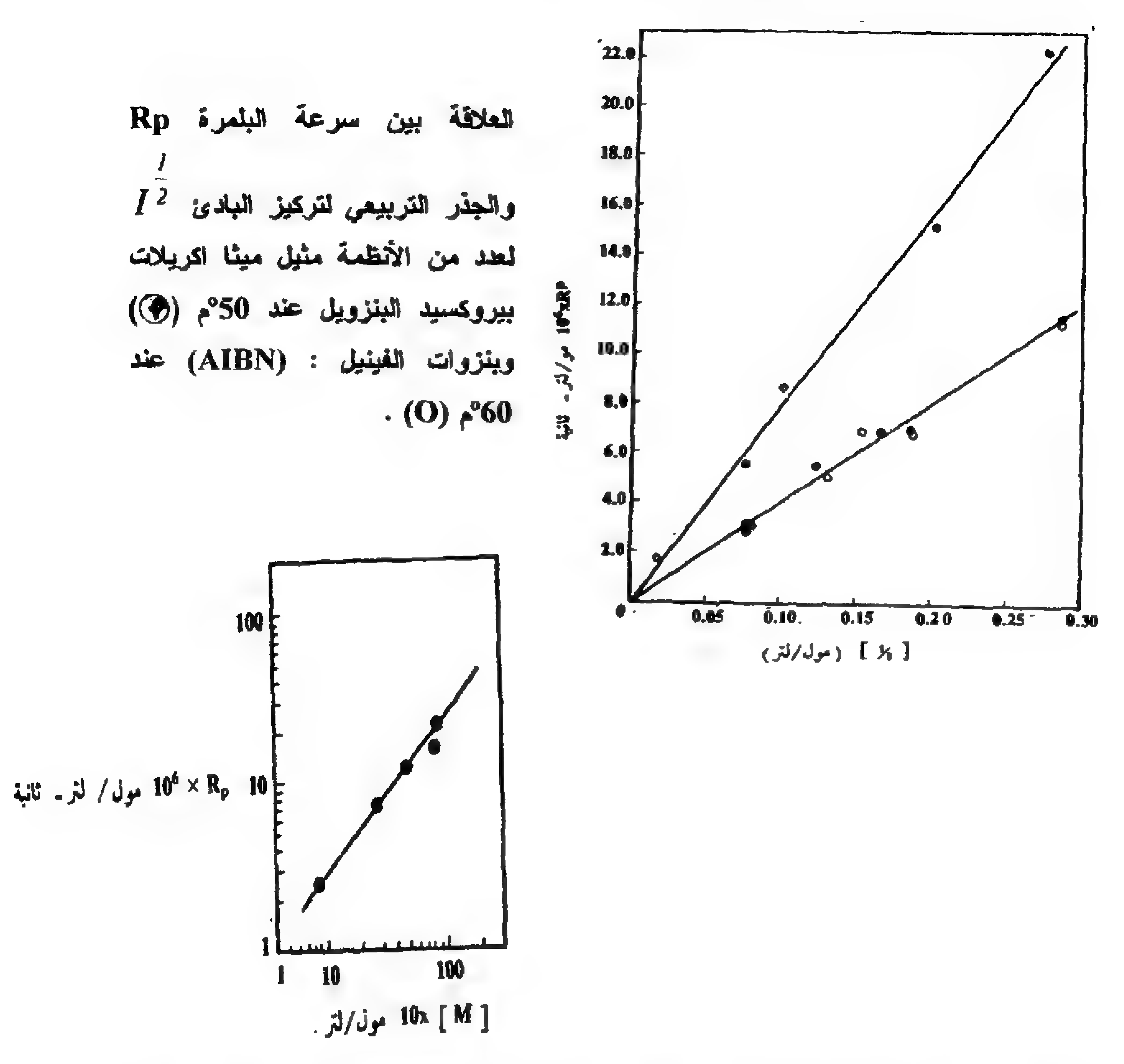
فعندئذ تصبح سرعة التفاعل تتناسب مع $[M]^{\frac{3}{2}}$ ويبين الشكل العلاقة بين سرعة البلمرة (R_p) و $[I]^{\frac{1}{2}}$ أما الآخر فيوضح العلاقة بين R_p و $[M]$. ويمكن التعبير عن معدل درجة البلمرة $\overline{D}p$ بالمعادلة الآتية :

$$\overline{D}p = \frac{R_p}{R_t}$$

حيث أن R_t تمثل سرعة تفاعل الانتهاء أو مجموعة سرع تفاعلات الانتهاء ويطلق أحياناً على هذه النسبة طول السلسلة الحركية Kinetic chain

length التى تمثل عدد وحدات المونومير المستهلكة للمركز الفعال الواحد ، وعندما يكون الانتهاء بسبب الازدواج عندئذ يعبر عن DP كما يأتي :

$$\bar{D}p = \frac{k_p[M][M.]}{k_t[M.]^2} = \frac{k_p}{k_t}\frac{[M]}{[M.]}$$



العلاقة بين سرعة البلمرة Rp والجذر التربيعي لتركيز البادئ $I^{\frac{1}{2}}$ لعدد من الأنظمة مثيل ميثا اكريلات بيروكسيد البنزويل عند 50°م (●) وبنزوات الفينيل : (AIBN) عند 60°م (O) .

نموذج للعلاقة بين سرعة البلمرة R_p وتركيز المونومير وهى علاقة خطية من الدرجة الأولـــي ، حيث أن هذه الدراسة أجريت على مثيل اكريلات بوجود بيربنزوات البيوتيــل الثــالثي – داي مثيل ثايويوريا (البادئ من نوع الأكسدة والاختزال) .

وبالتعويض عن قيمة [M.] نحصل على :

$$\overline{D}p = \frac{k_p}{(fk_d k_t)^{\frac{1}{2}}} \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

يكون طول السلسلة الحركية مساوياً إلى ضعف معدل درجة البلمرة $\overline{D}p$ إذا كان الانتهاء يتم بسبب تفاعلات الازدواج أما إذا كان الإنتهاء يتم بواسطة تفاعل الاضمحلال Disproportionation فيكون طول السلسلة الحركية مساوياً إلى معدل درجة البلمرة $\overline{D}p$.

ولكن عندما يحدث الانتهاء بسبب جميع الأنواع المختلفة لتفاعلات الانتهاء فعندئذ يعبر عن درجة البلمرة Dp كما يلي :

$$Dp = \frac{\text{سرعة تفاعل التكاثر (Rp)}}{\text{مجموعة سرع جميع تفاعلات الانتهاء}}$$

$$\overline{D}p = \frac{R_p}{fk_d[I] + k_{tr\ m}[M][M.] + k_{tr.s}[S][M.] + k_{tr\ I}[I][M.]}$$

يمثل المقام فى المعادلة السابقة سرع تفاعلات الانتهاء بواسطة الازدواج ، أو انتقال السلسلة إلى المونومير ، وإلى المذيب ، وإلى البادئ على التوالي . ولغرض تبسيط المعادلة السابقة نرمز إلى ثابت انتقال السلسلة بـــ (c) chain transfere constant نسبة إلى سرعة التكاثر كما يلي:

$$\text{ثابت انتقال السلسلة (c)} = \frac{\text{ثابت سرعة انتقال السلسلة النامية } k_{tr}}{\text{ثابت سرعة تكاثر السلسلة } k_p}$$

وعليه يمكن التعبير عن ثابت انتقال السلسلة C إلـــى المونـــومير والمـــذيب والبادئ على الشكل التالي :

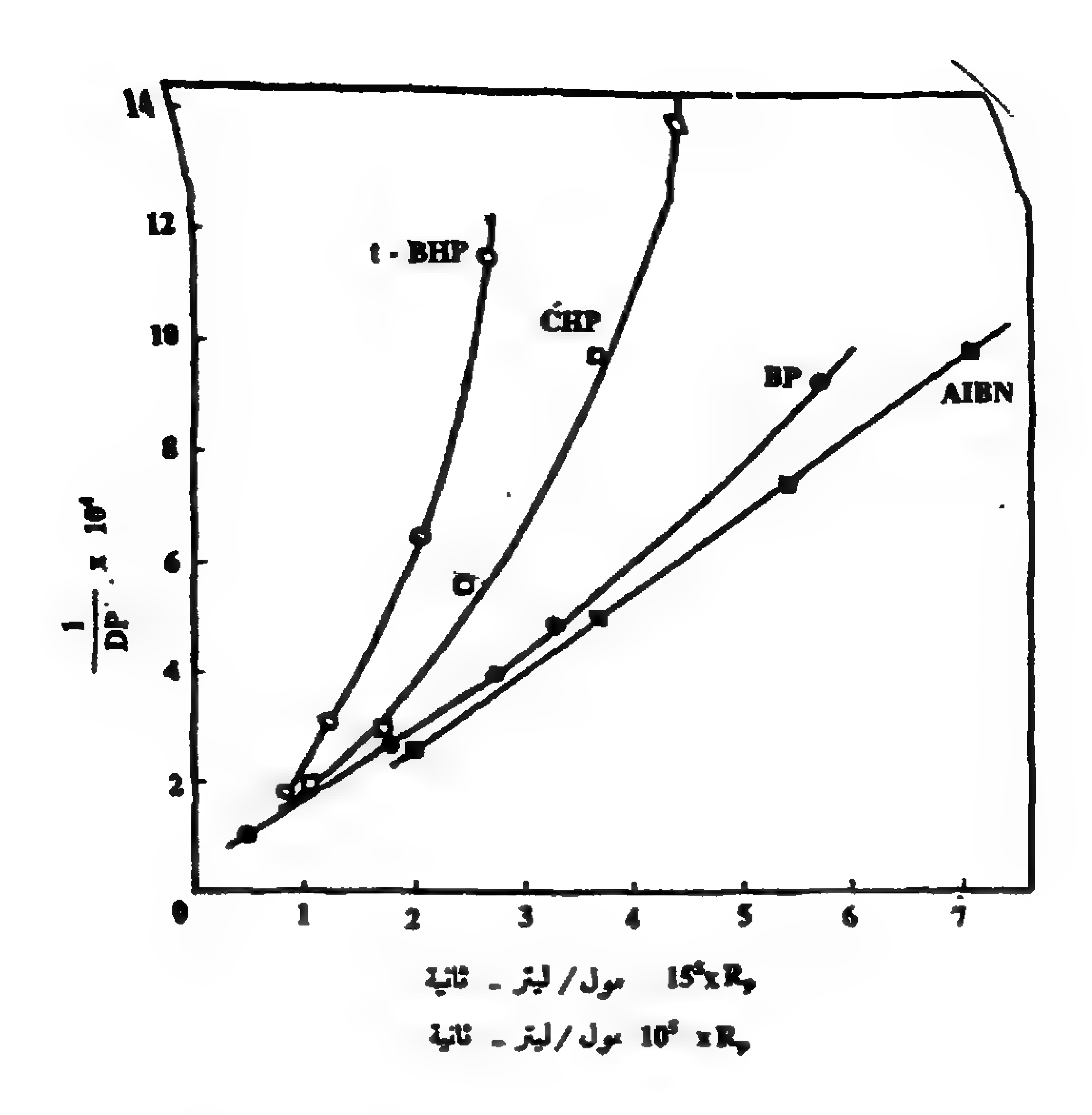
$$CM = \frac{k_{tr.M}}{k_P}, C_S = \frac{k_{tr.S}}{k_P}, C_I = \frac{k_{tr.I}}{k_P}$$

$$\therefore \frac{1}{\overline{D}p} = \frac{k_t R_p}{k_P^2 [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{k_t R_P^2}{k_P^2 f k_d [M]^3}$$

يتبين من المعادلةالسابقة مدى اعتماد درجة البلمـــرة علـــى الأنـــواع المختلفة من تفاعلات الانتهاء . وفى حالة غياب العوامـــل الناقلـــة للسلســـلة النامية chain transfering agents يختفى الحد المحتوى على S من المعادلة ، وعند التعويض عن قيمة R_p كما يلي :

$$\frac{1}{R_P} = \frac{k_t R_P}{k_p^2 [M]} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}$$

وتبين هذه المعادلة المهمة مدى اعتماد درجة البلمرة علـــى ســـرعة التكاثر R_p ، ويبين الشكل التالي اعتماد درجة بلمرة الستايرين على ســـرعة البلمرة R_p عند استعمال بادئات مختلفة ويعزى الشذوذ عن الخط المستقيم إلى تفاعلات انتقال السلسلة التى تحدث فى البلمرة .



شكل : مدى اعتماد درجة بلمرة الستايرين على سرعة البلمرة R_p عند استخدام بادئات مختلفة : □ هيدروبيروكسيد الكيوميل (CHP) ● بروكسيد البنزويل (BP) ، ■ ازوايزوبيوتيرونتريل ، و ○ هيدروبيروكسيد البيوتيل الثالثي عند درجة 60°م. يلاحظ شذوذاً كبيراً عند استعمال البادئ الأخير ، ويعزى ذلك إلى تفاعلات انتقال السلسلة إلى البادئ .

بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة الجذور الحرة

أولاً : البولي اثيلين منخفض الكثافة Low density polyethylene

يحضر البولي اثيلين المنخفض الكثافة بواسطة البلمرة المتضمنة على الجذور الحرة . ويكون هذا البوليمر متفرعاً Brached ، ولهذا السبب تكون كثافته منخفضة نسبياً ، ويعود سبب التفرع إلى انتقال السلسلة النامية إلى جزئيات البوليمر .

صناعة البولي اثيلين منخفض الكثافة Manufacture of (LDPE)

إن أهم المشاكل التى تواجهه صناعة البولى إثيلين منخفض الكثافة تتعلق بالضغوط العالية المستخدمة فى عملية البلمرة وكذلك مشكلة الحرارة العالية الناتجة ومشاكل التبريد والسيطرة على درجة حرارة البلمرة . تجرى بلمرة الاثيلين تحت ضغط يتراوح بين 1000-3000 ضغط جوى وعند درجات حرارية عالية قد تصل إلى 250°م . وتبلغ حرارة بلمرة Heat of Polymerization الاثيلين حوالي 800 سعر/جم مقارنة بحرارة بلمرة الاستارين التى هى 164 سعر/جم .

وإذا لم تتم السيطرة على درجة الحرارة فإن درجة حرارة المفاعل ترتفع تدريجياً إلى أن تصل درجة تفكك الاثيلين ويتحلل إلى الكربون والميثان أو إلى الكربون والهيدروجين ، وتفاعل التفكك هذا شديد الانبعاث للحرارة Exothermic فقد تبلغ حرارة تفاعل التفكك إلى حوالي 34 كيلو سعر/مول ، أضف إلى ذلك سرعة التفاعل الكبيرة مما يستوجب الانتباه واتخاذ جميع الاحتياطات اللازمة لمنع انفجار المفاعل . وتستخدم لبلمرة الاثيلين نوعان من التقنيات احداهما تتضمن استخدام مفاعلات الضغط أى أوتوكليف Autoclave والثانية تستعمل المفاعلات الانبوبية Tubular reactors فالأولي تحتاج إلى معدات للتحريك والتبريد أما الثانية فتحاط أنابيب المفاعل بواسطة مكيف للحرارة ولا يحتاج إلى معدات تحريك . تستخدم التقنية الأولي لتحضير البوليمر على نظام الوجبات Batch system أما الثانية فتصلح للتحضير على النظام المستمر Continuous systems . وتستخدم فى بلمرة الاثيلين أنواع مختلفة من البادئات Initiators أهمها : الاوكسجين النقي ، والبيروكسيدات مثل بيروكسيد البنزويل ، والهيدروبيركسيدات ومركبات الأزو ويتم ضغط المونومير الحاوي على قليل من الأكسجين إلى المفاعل المسخن إلى درجة

حرارة 190°م وتحت ضغط يبلغ 1500 جو . يحافظ على درجة حرارة التفاعل بواسطة ملفات التبريد إلى أن تصل نسبة التحويل إلى حوالي 10 – 15% . ثم يمرر المزيج الخارج من المفاعل إلى وحدة الفصل ليفصل الاثيلين غير المتفاعل ويعاد إلى المفاعل . وأخيراً يبرد منصهر البولي أثيلين إلى دون درجة انصهاره البلورية حيث ينقل إلى وحدة تكوين الحبيبات .

خصائصه الفيزيائية : تتراوح كثافته بين 0.91 – 0.94 جم/سم^3 وتبلغ نسبة البلورة Crystallinity فيه حوالي 50 – 60% ، لا يذوب في معظم المذيبات عند درجات الحرارة العادية وتبلغ درجة انصهاره حوالي 120 – 130°م وللبولي اثيلين مقاومة جيدة تجاه المواد الكيميائية كالأحماض والقواعد وله مقاومة خفيفة تجاه الظروف الجوية كالأكسجين والأشعة فوق البنفسجية والأوزون وذلك بسبب وجود ذرة الهيدروجين على ذرة الكربون الثالثية Tertiary Carbon atom عند موقع التفرع على السلسلة البوليمرية لذلك تضاف إلى البولي اثيلين عادة مواد مثبتة Stabilizers ومضادات للأكسدة Antioxidants . ولعل أهم المثبتات المستخدمة بكثرة مع البولي اثيلين هو الكربون الأسود .

ثانياً : البولي ستايرين Polystyrene وبعض مشتقاته المهمة :

يعتبر البولي ستايرين من البوليمرات الزجاجية Glassy polymers المهمة صناعياً . وهو من البلاستيكات المطاوعة للحرارة . وتبلغ درجة انتقاله الزجاجي حولي 80°م ، وهو يقاوم فعل الكثير من المواد الكيميائية والقواعد ، ويذوب فى العديد من المذيبات ، وله الكثير من الاستخدامات البلاستيكية كصناعة الحاجيات المنزلية وفى صناعة البلاستيك المسامي الصلب Regid foam . ويحضر البولي ستايرين من الستايرين وهذا يحضر

من البنزين والاثيلين وذلك بإمرار الاثيلين فى البنزين تحت ضغط وبوجــود كلوريد الألومنيوم كعامل مساعد :

$$\text{C}_6\text{H}_6 + H_2C{=}CH_2 \xrightarrow[90^o]{AlXI_3} \text{C}_6\text{H}_5{-}CH_2{-}CH_3$$

ثــم تجــرى لاثيــل البنــزين النــاتج عمليــة إزالــة الهيــدروجين Dehydrogenation وذلك بإمراره على عامل مساعد مثل أكسيد الحديــد أو أكسيد المغنسيوم فى درجة حرارة 600°م حيث يتكون الستايرين وهذا ينقــى تنقية جيدة قبل بلمرته . ويحضر البولي ستايرين تحت ظروف بلمرة مختلفة وذلك حسب الاستخدامات النهائية له . ومن الطرق الصناعية لتحضير البولي ستايرين ما يأتي :

1- البلمرة فى المستحلبات

2- البلمرة فى العوالق

3- البلمرة فى المحاليل

4- بلمرة الكتلة

وتستخدم لانجازها بادئات مناسبة مثل بيروكسيد البنزويــل . بلمــرة الكتلة من أكثر من هذه الطرق استخداماً على النطاق الصناعي وذلك بالرغم من مشاكل التبريد التى ترافق التقنية .

ثالثاً : كوبوليمرات الستايرين Styrene copolymers

يبلمر الستايرين مع مونوميرات أخرى لتكوين كوبوليمرات مشــتركة ذات صفات مرغوبة وأهم المونوميرات التى يبلمر معها الستايرين ولها أهمية

صناعية هو البيوتادايين وذلك لتكوين مطاط الستايرين بيوتادبين (SBR) Styrene Butadiene Rubber وتكون نسبة الستايرين فيه بحدود 25% من وزنه . ويحضر (SBR) عادة بالبلمرة فى الوسط المستحلب .

رابعاً : مطاط النتريل Nitrile rubber

يطلق اسم مطاط النتريل على كوبوليمر الستايرين مع البيوتادايين والاكريلونتريل والمعروف تجارياً باسم مطاط Acry Butadiene Styrene (ABS) ولهذا المطاط خصائص متميزة كمقاومته لفعل الزيوت والدهون ، لذلك يستعمل بكثرة لصناعة أنابيب نقل الجازولين وفى صناعة مستودعات الوقود . ويستعمل أيضاً كمادة لاصقة ممتازة لأنواع مختلفة من السطوح كالورق والجلد وله بعض الاستخدامات الطلائية . تبلغ نسبة الاكريلونتريل فى هذا المطاط حوالي 18% بالنسبة للمطاط ذات المقاومة المقبولة للدهون ، و40% بالنسبة للمطاط الشديد المقاومة للدهون . يحضر هذا المطاط بواسطة البلمرة المستحلبة Emulsion polymerization وبطريقة مماثلة لبلمرة (SBR) .

خامساً : بولي كلوريد الفينيل Polyvinyl chloride (PVC)

إن البلمرة بواسطة الجذور الحرة طريقة مألوفة لبلمرة كلوريد الفينيل Vinyl Chloride ومعظم إنتاج البولي كلوريد الفينيل يحضر بالبلمرة فى العوالق Suspension polymerization أو تجرى البلمرة عند حوالي 50°م وتحت ضغط 9 جو ويستخدم الضغط هنا لكي يبقى كلوريد الفينيل فى الحالة السائلة ودرجة غليان المونومير هى –14°م . وتصل نسبة التحويل إلى

حوالي 88% . وبعد البلمرة تفصل الزيادة من المونومير غير المتفاعل تتبعها عملية تنقية وتجفيف الـ PVC .

إن كلوريد الفينيل Vinyl chloride هو المونـــومير المســـتخدم فـــى تحضير الـــ PVC ويحضر من الاثيلين بخطـــوتين Two-stage process ، الأولي تتضمن إضافة كلوريد الهيدروجين بوجود عوامل مســـاعدة لتكـــوين 1و2-داي كلورواثيان 1,2-dichloroethane ثم يسخن المركب الناتج بمعزل عن الهواء Pyrolysis لتكوين كلوريد الفينيل وغاز كلوريد الهيدروجين الذي يعاد استعماله فى المرحلة الأولي من العملية كما يلي :

$$H_2C{=}CH_2 + HCl \xrightarrow{O_2} ClCH{-}CH{-}Cl \xrightarrow{\Delta} CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} + HCl$$

(HCl is recycled back to the first step)

خصائص بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة البلمرة بالجذور الحرة

البوليمر / الخصائص	بولي كلوريد الفينيل (1)	بولي كلوريد الفينيل (2)	بولي اثيلين منخفض الكثافة	بولي ستايرين	ABS	SBR
درجة الانتقال الزجاجي (T_g)	87	•	120-	100	•	•
درجة الانصهار البلورية (T_m)	212	•	130-12	240	•	•
قوة الشد كجم/م^2 Tensile strength	^{5}10 × 35 ^{5}10 × 63	^{5}10 × 10 ^{5}10 × 25	^{4}10 (161-42)	^{5}10 (84-35)	^{4}10 (434-245)	^{4}10 (210-42)
الاستطالة (%) Elongation	40-2	200- 450	800-90	2.5-1.0	60-5	1000-300
الكثافة جم/سم^3	1.35- 1.45	1.16- 1.35	0.94-0.91	1.09-1.04	1.04-1.02	1.10-0.93
معامل الانكسار $^{11}D^{25}$	1.52- 1.55	-	1.51	1.60-1.59	-	1.55-1.52
ثابت العزل الكهربائي Dielectric constant D	3.3-3	8-4	2.35-2.25	2.65-2.4	4.5-2.4	3.4-2.5

الخصائص / البوليمر	بولي كلوريد الفينيل (1)	بولي كلوريد الفينيل (2)	بولي اثيلين منخفض الكثافة	بولي ستايرين	ABS	SBR
تأثير ضوء الشمس	يتأثر	يتأثر	يتأثر	اصفرار	اصفرار	قليل
تأثير الحوامض القوية والقواعد القوية	مقاوم	مقاوم	مقاوم جداً	يهاجم من قبل الأحماض	يهاجم من قبل الأحماض	يتأثر بالأحماض والقواعد
تأثير المذيبات العضوية	ذائب	ذائب	مقاوم	ذائب	يذوب في بعضها	يذوب في بعضها

(*) تعتمد قيمتها على نسب مكونات البوليمر .

(1) غير ملدن Nonplastieized .

(2) ملدن Plastieized .

استخدامات بولي كلوريد الفينيل (PVC) :

يستهلك حوالي ثلث البولي كلوريد الفينيل المنــتج لصــناعة الــورق Films والصفائح البلاستيكية المستخدمة بكثرة للبيوت الزجاجية . يضاف إلي البوليمر المستخدم فى هذه الأغراض نسبة من فثالات الداى أوكتيل تتــراوح بين 20-30% كمادة ملدنة plasticizer ويستخدم الــPVC الملدن فى إنتاج الجلد الصناعي المستخدم مثلاً فى صناعة الخاجيات التى تصنع بطريقة القذف Extrusion ، منها الأغلفة العازلة للأسلاك الكهربائية وهذه تحتوى على مــا يقارب الــ30% من فوسفات التراي بيوتيل و5% من المثبتات وبعض المواد الحشو Fillers والمواد الملونة . وجدير بالذكر أن هذا النوع من الــــPVC يكون مقاوماً للحرائق بفضل المركب الفسفوري المقاوم للاشتعال . كمــا أن كميات كبيرة من الــPVC تستخدم لصناعة الأنابيــب البلاســتيكية وتصــنع جميعها بطريقة القذف . ويشمل الثلث الأخير مــن اســتخدامات الــــPVC للأغراض الطلائية Coating وبعض الاســتخدامات البلاســتيكية الأخــرى كصناعة بعض الحاجيات المنزلية .

الأسئلة

1: وضح الفرق بين البلمرة بالإضافة و البلمرة التكثفية من حيث :

أ- الوزن الجزيئي   ب- حركية البلمرة

جـ- تركيب البوليمر   د- ميكانيكية البلمرة

2 : علل ما يأتي :

أ- صعوبة بلمرة الاثيلين المعوض فى كلتا ذرتي الكربون المرتبط بالرابطة المزدوجة 1,2-disubstituted ethylene .

ب- البادئات الضوئية Photo initiators مفضلة على البادئات الحرارية Thermal initiators فى بعض عمليات البلمرة .

جـ- تفضل بادئات الأكسدة والأختزال Redox على غيرها فى البلمرة المستحلبة .

ء- ينتج بولي اثيلين متفرع عند بلمرة الاثيلين بواسطة الجذور الحرة .

هـ- صعوبة بلمرة كلوريد الفينيل بواسطة بلمرة الكتلة الاعتيادية .

و- لا يعتمد الوزن الجزيئي فى بلمرة الإضافة على زمن البلمرة .

س- يصلح النظام المستمر Continuous system لبلمرة الإضافة أكثر من البلمرة التكثفية .

ص- تعتمد سرعة بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة على تركيز البادئ والمونومير .

ع- يعتمد الوزن الجزيئي فى بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة على سرعة البلمرة وتركيز البادئ .

م- تضاف نسبياً من الملدنات Plasticizers إلى بولي كلوريد الفينيل فى العديد من استخداماته .

ن- تمزج نسبة من المطاط مع الستايرين عند بلمرته لبعض الاستخدامات.

ى- تغير لون بولي كلوريد الفينيل عند تعرضه للضوء والحرارة لفترة طويلة.

3 : هل تساهم المركبات الآتية فى تفاعلات انتقال السلسلة فى البلمرة بواسطة الجذور الحرة ، أكتب هذه التفاعلات وهل تختلف فى فعاليتها تجاه هذه البلمرة . ناقش ذلك .

الكلوروفورم ، كلوريد الأليل ، البنزين ، الأمين البيوتيلي الثالثي

4 : إن رتبة معظم تفاعلات البلمرة بواسطة الجذور الحرة هى النصف بالنسبة للبادئ [I] . تحت أى الظروف يصبح التفاعل من رتبة الصفر والرتبة الأولي .

5 : ما هو نوع البلمرة المناسبة للمونوميرات التالية مبيناً السبب : البروبلين ، اسيتالدهيد ، ابيوكسيد الاثيلين ، □-مثيل ستايرين حامض الاكريليك ، أيثر المثيل فينيل ، اكريلونتريل ، بيوتادايين كلوروبرين ، ايزوبرين ،

ايزوبيوتيلين ، كلوريد الفينيل ، تترافلوروواثيلين ، كحول الفينيل ، خـــلات الفينيل .

6 : بين تفاعلات التفكك التى تحدث للبادئات التالية عند استخدامها للبلمـــرة بواسطة الجذور الحرة : هيدروبيروكسيد البيوتيل الثـــالثي ، بيربنـــزوات البيوتيل الثالثي ، بيروكسيد الاسيتيل . أكتب المعادلات اللازمة .

7 : وضح ميكانيكية تفكك بولي كلوريد الفينيل بفعل الحرارة .

الباب الثامن

البلمرة الأيونية

الباب الثامن

البلمرة الأيونية

Ionic Chain Growth Polymerization

تتضمن البلمرة الأيونية تكوين مراكز فعالة Active centers موجبة (كاتيونية) Cationic أو سالبة (أنيونية) Anionic . وتسمي هذه الأيونات فى الكيمياء العضوية بأيونات الكربونيوم Carbonium ions وأيونات الكربان Carbonion على التوالي . وتشتمل مرحلة البدء فى البلمرة الأيونية انتقال أيون أو مزدوج الكتروني من أو إلى المونومير مكونة بذلك مزدوج أيوني Ion pair ، أحدهما يكون هو المركز الفعال أو الأيون النامي Growing Ion ويسمى الآخر بالأيون المرافق Ion Counter الذى يبقى عادة بالقرب من الأيون النامي . وللأيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الأيونية . أما مرحلة التكاثر فتتضمن توغل المونومير Insertion بين المزدوج الأيوني وإضافته إلى المركز الفعال النامي مكوناً مركزاً فعالاً جديداً. وتمتاز مرحلة التكاثر فى هذه البلمرة بسرعتها الفائقة وتكوين السلاسل البوليمرية الطويلة فى فترة قصيرة من الزمن ، أما مرحلة الانتهاء هنا فلا تحدث إطلاقاً بطريقة ازدواج الايونات coupling كما هو الحال فى البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة .

أولاً : البلمرة الكاتيونية Cationic polymerization

يجب أن تكون المونوميرات المستعملة في البلمرة الكاتيونية لها قابلية على تكوين أيون لكربونيوم الثابت ، ويتطلب ذلك وجود مجموعة أو مجاميع واهبة للالكترونات فى موقع ملائم من الجزئية بحيث تقلل من شحنة الأيـــون الموجب . ويأتي ثبات الأيون الموجب عن طريق الحث ، وكذلك عن طريق التراكيب الرنينية كما يلي :

$$H_2C{=}CH(\ddot{O}R) \rightleftharpoons \overset{\ominus}{C}H_2{-}CH{=}\overset{\oplus}{O}R$$

إضافة بروتون كبادئ :

$$H_3C{-}\overset{\oplus}{C}H(\ddot{O}R) \rightleftharpoons H_3C{-}\overset{\ominus}{C}H{=}O^{+}R$$

يلاحظ أن ثبات أيون الكربونيوم هنا ناتج عن انتشار الشحنة الموجبة على الجزئية وهذا يؤدي إلى زيادة اســتقرار الكــاتيون ، Delocalisation ففى حالة غياب المجاميع المعوضة فى المونومير كالاثيلين مثلاً فإن الشـــحنة الموجبة تبقى مركزة على ذرة كربون واحـــدة ، ولكـــن وجـــود مجموعـــة الكوكسي Alkoxy-(OR) ستؤدي إلى استقرار أيون الكربونيـــوم بانتشـــار الشحنة الموجبة على ذرتي الكربون والأكسجين . ويستقر أيون الكربونيـــوم كذلك بواسطة انتشار الشحنة بسبب الرنين فى حالة وجود مجاميع معوضـــة أخرى مثل الفينيل $(C_6H_5\text{-})$ والفينيل $(CH_2\text{-}CH\text{-})$ ومجاميع الالكيـــل (-R) كما يلي :

البادئات المستخدمة فى البلمرة الكاتيونية :

تستخدم لبدأ تفاعلات البلمرة الكاتيونية أنواع مختلفة من البادئات Initiators القادرة على بلمرة المونوميرات المحتوية على مجاميع معوضة واهبة للالكترونات وهى كما يلي :

(1) الأحماض البروتونية Protonic acids

تستخدم بعض الأحماض البروتونية لبدء قسم من تفاعلات البلمرة الكاتيونية وذلك بإضافة بروتون إلى جزئية الأولفين و يجب أن يكون الحامض المستخدم قوياً كالأحماض المعدنية مثلاً . ويجب أن يكون الأيون السالب المرافق للبروتون فى جزئية الحامض نيوكلوفيل ضعيف Weak Nucleophile ، ويعكس ذلك فإن الأيون السالب المرافق سيؤدي إلى إنهاء تفاعل البلمرة بارتباطه مع المركز النامي برابطة تساهمية قوية كما يلي :

$$HA + R_2C=CH_2 \longrightarrow H_3C-\overset{+}{C}R_2 \quad A^-$$

مزدوج أيوني Ion pair

فإذا كان الأيون السالب (A^-) باحث قوى عن النواة فيحصل التفاعل التالي :

$$H_3C-\overset{+}{C}R_2 \quad A^- \longrightarrow A-CR_2-CH_3$$

ولذا فيستبعد استخدام الأحماض الهالوجينية لهذا الغرض ، وذلك لميل الهاليد السالب الذي يعتبر قوياً فى البحث عن النواة . ومن الأحماض المستخدمة لهذا الغرض حامض فوق كلوريك perchloric acid وحامض الكبريتيك sulphuric acid وحامض الفوسفوريك Phosphoric acid إلا أن الوزن الجزيئي الناتج باستخدام هذه البادئات يكون منخفضاً نسبياً ومفيدة فى بعض التطبيقات الصناعية المحدودة كمضافات للجازولين وفى وقود الديزل وكمواد طلائية وأصماغ .

(2) أحماض لويس Lewis acids

تستخدم أحماض لويس المختلفة لبدا تفاعلات البلمرة الكاتيونية وأهم هذه البادئات هى :

1- كلوريد الألومنيوم اللامائي ($AlCl_3$)

2- ثالث فلوريد البورون (BF_3)

3- كلوريد القصدير $SnCl_4$

4- كلوريد الخارصين $ZnCl_2$

5- بروميد التيليريوم $TiBr_4$

إن هذه البادئات فعالة لبلمرة العديد من المونـــوميرات فـــى درجـــات حرارة منخفضة ، وتساعد على تكوين بوليمرات ذات أوزان جزيئية عاليـــة ومن البوليمرات الصناعية المهمة التى تحضر بهذه البادئات المطاط البيوتيلي Butyl rubber والبولي ايزوبرين Polyisoprene .

3- العوامل المساعدة الأخرى :

وجد أن أيون الكربونيوم Carbonium ion الناتج من تفاعل بعـــض هاليدات الالكيل مع العوامل المساعدة المستخدمة فى تفاعل فريـــدل كرافـــت قادرة على بدء تفاعلات البلمرة كما يلي :

$$RCl + SnCl_4 \longrightarrow R^+ (SnCl_5)^-$$

وقد أثبتت التجارب فعالية العديد من العوامل المساعدة الأخرى مثـــل اليود (I_2) وأيون النحاسيك Cu^{++} وأيونـــات الاوكســـونيوم Oxonium ion وبعض الإشـــعاعات ذات الطاقـــة العاليـــة High energy radiation . إن جزيئات اليود تبدئ تفاعل البلمرة الكاتيونية كما يلي :

$$I_2 + I_2 \longrightarrow I^+ (I_3)^-$$

$$I^+ (I_3)^- + \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{=}CH_2 \longrightarrow ICH_2{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{}^{\oplus} \ (I_3)^{\ominus}$$

حركية البلمرة الكاتيونية :

لنفرض أن الرمز (C) للعامل المساعد والرمز RH للعامل المشترك للعامل المساعد . أما المونومير فنرمز له بالرمز (M) .

وعلى هذا الأساس يمكن التعبير عن المراحل الثلاث للبلمـــرة علـــى النحو الآتي :

$$C + RH \underset{}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} H^{+}(CR)^{-}$$

مرحلة البدء :

$$H^{+}(CR)^{-} \overset{k_i}{\rightleftharpoons} HM^{+}(CR)^{-}$$

مرحلة التكاثر :

$$HM^{+}(CR)^{-} + nM \overset{k_p}{\rightleftharpoons} HM_n - M^{+}(CR)^{-}$$

مرحلة الانتهاء :

$$HM_n - M^{+}(CR)^{-} \overset{k_t}{\rightleftharpoons} M_{n+1} + H^{+}(CR)^{-}$$

يعبر عن سرع التفاعلات للمراحل الثلاث بنفس الطريقة التى ذكرت بالنسبة للبلمرة بواسطة الجذور الحرة وهى كما يلي :

$$R_i = k[M][H^{+}(CR)^{-}]$$

وبالتعبير عن قيمة $[H^{+}(CR)^{-}]$ نجد أن :

$$R_i = kk_i[C][RH][M]$$

حيث أن k يمثل ثابت الاتزان ، ويمثل $[HM^{+}(CR)^{-}]$ التركيز الكلي لجميع المزدوجات الأيونية Ion pair اللاتي تسلك كمراكز فعالـــة . وعنـــد الاستقرار Steady state تصبح سرعة تفاعلي البدء والانتهاء متســـاويتان ، أى أن تركيز الفعالة النامية يبقى ثابتاً أى أنه :

$$R_i = R_t$$

$$k_t[HM^{\oplus}(CR)^{-}] = Kk_i[C][RH][M]$$

$$[HM^{\oplus}(CR)^{-}] = \frac{Kk_i}{k_t}[C][RH][M]$$

وبالتعويض عن قيمة $[HM^{\oplus}(CR)^{-}]$ تحصل على :

$$R_p = \frac{Kk_i k_p}{k_t}[C][RH][M]^2$$

أما درجة البلمرة $\bar{D}p$ فيمكن التعبير عنها كما يأتي :

$$\bar{D}p = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p}{k_t}[M]$$

يلاحظ أن سرعة البلمرة تعتمد على مربع تركيز المونـومير وعلـى تركيز المونومير وعلى تركيز العامل المساعد والعامـل المشـارك للعامـل المساعد . أما درجة البلمرة فى فتعتمد على تركيز المونومير ولا تعتمد على تركيز العامل المساعد .

بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بالبلمرة الكاتيونية :

إن أهم البوليمرات التى تحضر بواسطة البلمرة الكاتيونية على النطاق الصناعي هى : البولي آيزوبرين Polyisoprene ، المعروف باسم مطـاط الايزوبرين والبولي ايزوبيوتين المعروف تجارياً باسـم المطـاط البيـوتيلي Butyl rubber . تتم بلمرة الايزوبيوتين isobutene بوجود عوامل مساعدة من النوع المستخدم فى تفاعل فريدل كرافت مثل كلوريد الألومنيوم $AlCl_3$. ويعتمد الوزن الجزيئي الناتج للبوليمر فى البلمرة الكاتيونية على درجة حرارة البلمرة ، ففى درجات الحرارة العالية تحدث تفاعلات انتقال السلسلة الناميـة إلى المونومير بنسبة عالية لذلك يتكون بوليمر له وزن جزيئي منخفض نسبياً. فعند إجراء بلمرة الايزوبيوتين باستخدام كلوريد الألومنيوم أو ثالث كلوريـد البورون كعوامل مساعدة عند درجة حرارة تتراوح بـين 0-50° م يكـون الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج بحدود 3000 ويكون مادة زيتية لزجة تضاف إلى زيوت التشحيم أو إلى وقود الديزل . وعند إجراء البلمرة فـى درجـات

حرارية حوالي (−100° م) فإن معدل سرعة تفاعلات انتقال السلسلة تكـون أبطأ من تفاعلات مرحلة التكاثر ولذلك فيتكون بوليمر ذو وزن جزيئي عالي جداً يصل إلى مئات الآلاف .

ثانياً : البلمرة الأنيونية : Anionic polymerization

عندما تكون المراكز الفعالة أنويونات فتسمي البلمرة عندئذ بـالبلمرة الأنيونية . وهى تشترك مع البلمرة الكاتيونية فى العديد من الخواص منها :

(1) طبيعة المركز الفعال الذي يكون مزدوج أيـوني Ion pair فـى معظم الحالات واعتماد سرعة البلمرة اعتماداً كبيراً علـى مـدى تقارب جزيئي المزدوج الأيوني من بعضها .

(2) ظروف البلمرة وتقنياتها متشابهة فالبلمرة الأنيونية تجـرى فـى المحاليل أو فى المونومير ذاته (بلمرة الكتلة) كمـا فـى البلمـرة الكاتيونية .

(3) سرعة التفاعل العالية جداً .

المونوميرات المناسبة للبلمرة الأنيونية :

يجب أن تكون مونوميرات الفينيل القابلة للبلمرة الأنيونية تحتوى على مجاميع معوضة وساحبة للالكترونات فى المواقع المناسبة مـن الجزئيـة ، بحيث أنها تقلل من الكثافة الالكترونية للشحنة السالبة المتكونة على الكربـون المجاور للمجموعة المعوضة عن طريق الحث Induction وعـن طريـق الرنين ، ومن ناحية أخرى فإنها تساهم فى تسهيل هجوم الكاشف النيوكليوفيلي أى الباحث عن النواة وتكوين المزدوج الأيوني وذلك بسبب الاستقطاب الذي

يحدث فى جزئية الفينيل . ومن المجاميع الساحبة للالكترونات هى مجموعة النيتريل (CN) والكربونيل ($-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$) الموجودة فى جزيئات الالدهيدات أو الكيتونات أو الاسترات أو الأحماض الكربوكسيلية أو الأميدات . ويمكن الجزيئة المعوضة كما يلي :

$$R^{\ominus} M^{\oplus} + \overset{\delta+}{C}H_2=\overset{\delta+}{C}H-Y \longrightarrow R-CH-\overset{\ominus}{C}H-Y$$

المزدوج الأيوني

فلو فرضنا أن المونومير هو اكريلونايتريل $CN-CH_2=CH$ فإن السلسلة النامية للبوليمر ستكون كما يلي :

$$\sim\sim\sim CH_2-\underset{\underset{C\equiv N}{|}}{\overset{H}{C}} : M^{\oplus} \longrightarrow \sim\sim\sim CH_2-\underset{\underset{C=N^{\ominus} : M^{\oplus}}{\|}}{\overset{H}{C}}$$

البادئات المستخدمة فى البلمرة الأنيونية Anionic Initiators

أولاً : الفلزات القلوية Alkali metals

تستخدم لهذا الغرض بعض العناصر القلوية كالصوديوم مثلاً . تبدأ البلمرة الأنيونية بانتقال الالكترون من الفلز القلوي إلى المونومير وبوجود بعض المركبات الأروماتية المتعددة الحلقات كالنفثالين أو الانثراسين أو الباى فينيل Biphenyl وغيرها ، حيث ينتقل الالكترون فى البداية من الفلز القلوي إلى المركب الأروماتي مكوناً الأنيون والجذر الحر فى نفس الجزيئة Aromatic Free radical anion ، مثل نفثالين الصوديوم Sodium naphthalene وباى فينيل الصوديوم Sodium biphenyl .

نفثالين الصوديوم

$$C_{10}H_8 + Na^{\cdot} \longrightarrow [C_{10}H_8]^{\cdot -} Na^+$$

باى فينيل الصوديوم

$$C_6H_5-C_6H_5 + Na^{\cdot} \longrightarrow [C_6H_5-C_6H_5]^{\cdot -} Na^+$$

وكثيراً ما تستخدم الفلزات القلوية كبادئات ولكن بعد إذابتها في الأمونيا المسال ، فالبوتاسيوم مثلاً يتفاعل مع الأمونيا كما يلي :

$$K + NH_3 \longrightarrow KNH_2 + H^+$$

أميد البوتاسيوم

وأيون الأميد NH_2^- المذيب فى الأمونيا يضاف إلى المونومير كما يلي :

$$NH_2^- + C_6H_5-CH=CH_2 \longrightarrow C_6H_5-\overset{\ominus}{C}H=CH_2(NH_2)$$

إن الأيون المتكون أى الكربانيون يقوم بالتكاثر وذلك بإضافة مونوميرات أخرى بنفس الطريقة .

ثانياً : الكيلات الفلزات Metal alkyls

يمكن استخدام عدد كبير من المركبات العضوية المعدنية لبدء تفاعلات البلمرة الأنيونية ، وأكثر هذه المركبات استعمالاً هى الالكيلات الفلزية مثل بيوتيل الليثيوم Butyl lithium وتراى فينيل ميثيل الصوديوم Triphenyl-methyl sodium .

ثالثاً : أميدات الفلزات Metals amides :

إن أميدات الفلزات من أكثر العوامــل المســاعدة اســتعمالاً للبلمــرة الأنيونيــة ومــن أهــم الأميــدات المســتعملة هــى أميــد الصــوديوم Sodium amide وأميــد البوتاســيوم فــى الأمونيــا المســال Liquid ammonia

حركية البلمرة الأنيونية Kinetics of anionic polymerization :

تستخدم فى الصناعة أميدات الفلزات كعوامل بادئة فى البلمرة الأنيونية وذلك لكونها البلمرة الأيونية الوحيدة التى يكون المركز الفعال فيها أيوناً طليقاً free ion وليس مزدوجاً أيونياً وذلك بسبب القطبية العالية للأمونيا المسال . ولذا فإن سائل الأمونيا يستطيع عزل الأيونين المزدوجين بعضهما عن البعض الآخر وترك الأيون السالب (الانــايون) حــراً للتفاعــل مــع المونــومير . وبملاحظة الصورة العامة لتفاعلات المراحل الثالثة فيمكن التعبير عن سرعة التفاعلات لهذه المراحل كما يلي:

سرعة تفاعل البدء :

$$R_i = k_i [H_2N:^-][M]$$

وبالتعويض عن قيمة $\overline{N}H_2$ نحصل على :

$$R_i = k_i k \frac{[M][KNH_2]}{[K^+\}}$$

سرعة تفاعل مرحلة التكاثر :

$$R_p = k_p [M^-][M]$$

سرعة تفاعل الانتهاء :

$$R_t = k_{tr\,S} [M^-][NH_3]$$

وعند وصول التفاعل حالة الإتزان أو الاستقرار steady state تكون :

$$R_i = R_t$$

$$k_i k \frac{[M][KNH_2]}{[K^+]} = k_{tr.S}[M^-][NH_3]$$

أى أن

$$[M^-] = \frac{k_i k[M][KNH_2]}{k_{tr.S}[k^+][NH_3]}$$

وبالتعويض عن قيمة M نحصل على :

$$R_p = \frac{k_i k}{k_{tr.S}} \frac{[M][KNH_2]}{[k^+][NH_3]}$$

أما درجة البلمرة فيمكن التعبير عنها كما يلي :

$$\overline{D}_P = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[M]}{k_{tr.S}[NH_3]}$$

$$\overline{D}_P = \frac{[M]}{C_s[NH_3]}$$

يلاحظ أن سرعة البلمرة تعتمد على مربع تركيز المونومير وتركيز العامل البادئ وتتناسب عكسياً مع تركيز المذيب .

بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة البلمرة الأنيونية :

تستخدم هذه الطريقة فى تحضير العديد من البوليمرات المهمة صناعياً منها البولي (بيوتادايين) ، والبولي ايزوبرين polyisoprene ، ومركبات كربونيل خاصة وكذلك راتنج الاسيتال Acetal resin والذي لاقي رواجاً تجارياً كبيراً ويعرف تحت أسماء أخرى كثيرة مثل الدلرين Dilrine

والسيلكون Celcon . ولهذا الراتنج صفات ميكانيكية ممتازة ولذا أخذ يحل محل العديد من المعادن فى الكثير من الاستخدامات الهندسية ولذلك تعرف باسم البلاستيكات الهندسية Engineering plastics. راتنجات الاسيتال من بلمرة الفورمالدهيد Formaldehyde أو الثلاثي أوكسان Trioxane وهو مركب حلقي متكون من ارتباط ثلاث جزيئات من الفورمالدهيد.. يمكن بلمرة الفورمالدهيد بواسطة أحد العوامل الباحثة عن النواة أى نيوكلوفيلية Nucleophilic مثل الكيلات الفلزات والكوكسيداتها والأمينات الأليفاتية الثالثية tertiary aliphatic amines والفوسفينات phosphines والارسينات Arsines وغيرها .

العوامل المؤثرة على البلمرة الأيونية :

Factors affecting anionic polymerization

بسبب طبيعة البلمرة الأيونية يلاحظ وجود بعض العوامل التى لها التأثير الكبير على سرعة البلمرة (R_p) وعلى الوزن الجزيئي للبوليمر .

(أ) تأثير درجة الحرارة The effect of temperature :

تجرى البلمرة الأيونية سواء أنيونية أو كاتيونية بشكل عام عند درجات حرارة منخفضة جداً ما تحت الصفر المئوي . ومما يسهل البلمرة فى درجات الحرارة المنخفضة أن معظم طاقات التنشيط Activation Energy لمثل هذه التفاعلات الأيونية منخفضة ، وفى بعض الحالات تكون لها طاقات تنشيط سالبة . وأيضاً فإن ارتفاع درجة الحرارة تزيد من سرعة تفاعلات الانتهاء أى أنها تتفوق على سرعة تفاعلات التكاثر وبالتالي يتكون بوليمر ذو وزن جزيئي منخفض . ولقد ثبت أنه بزيادة درجة الحرارة تزداد سرعة

تفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المونومير أو إلى المذيب وبالتـالي تقلـل الوزن الجزيئي للبوليمر . وجد أن لدرجة الحرارة تاثير كبير علـى التنظـيم الفراغي للبوليمر الناتج ، فكلما انخفضت درجة الحرارة كلما كان البـوليمر أكثر انتظاماً فراغياً Stereo regularity .

(ب) تأثير المذيب The effect of solvent :

إن لقطبية المذيب المستخدم فى البلمرة الأيونية تأثير كبير على سرعة البلمرة وعلى الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج ، ويعود سبب ذلك إلى طبيعـة المراكز الفعالة فى البلمرة الأيونية ، لأن المراكز الفعالة فى أغلب الأحيـان تكون مزدوجات أيونية (Ionpair) ، وهذه المزدوجات الأيونيـة لا تكـون فعالة فى البلمرة الأيونية ما لم ينفصلا عن بعضهما . ويـتم ذلـك بواسـطة جزيئات المذيب .

(جـ) تأثير الأيون المرافق The effect of counterion :

للأيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الأيونية ، فكلما ازدادت قوة ارتباطه مع الأيون النامي كلما قلت سرعة تفاعل التكاثر فعنـد البلمـرة الكاتيونية مثلاً للستايرين باستخدام اليود كبادئ تارة وحامض البركلوريك تارة أخرى وذلك باستعمال المذيب 1 ، 2- داي كلورو إيثـان عنـد 25^{o}م فـي الحالتين ، وجد أن قيمة ثابت سرعة البلمرة هى 0.003 و 17 على التوالي . يفسر ذلك على أساس أن الأيون المرافق فى الحالة الأولي هو I_3 الذي يكون مرتبطاً ارتباطاً وثيقاً بالكاتيون النامي ، وهذا يعرقل توغل جزيئات الستايرين ووصولها إلى المركز النامي لغرض تفاعلها معه . ومن العوامـل الأخـرى التى يسببها الأيون المرافق تركيزالشحنة الكهربائيـة عليـه وغيرهـا مـن العوامل. ومن جهة أخرى يلاحظ السرعة العالية للبلمرة عند وجود أيون حر

طليق ويبين الجدول تأثير حجم الأيون المرافق فى البلمرة الأنيونية للستايرين عند 25ºم فى الفيوران المهدرج (THF) المعروف بتتراهايد روفيوران.

يبدو أن سرعة البلمرة k_p يزداد بازدياد ثابت تفكك المزدوج الأيوني Dissociation constant فإن تذاوب Solvation أيون الليثيوم أسهل بكثير من تذاوب ايون السيزيوم بسبب صغر حجم الليثيوم فيلاحظ أن سرعة البلمرة تزداد من السيزيوم إلى الليثيوم عندما تكون كاتيونات مرافقة . أى أنه بتعبير آخر تكون سرعة البلمرة فى حالة الليثيوم أكبر ما يمكن بينما فى حالة أيــون السيزيوم بأقل ما يمكن فى الجدول أدناه .

تأثير حجم الأيون المرافق على سرعة تفاعل البلمرة الأنيونية للستايرين فى THF عند 25ºم

الأيون المرافق Counterion	ثابت تفكك المزدوج الأيوني $k \times 10^7$	ثابت سرعة البلمرة للمزدوج الأيوني (k_p)
Li^+	2.2	160
Na^+	1.5	80
K^+	0.8	80-60
Rb^+	0.1	80-50
Cs^+	0.02	22

الأسئلة

1: أفحص المونوميرات والعوامل البادئة التالية جيداً ثم أجب عن الأسئلة التالية :

البادئ	المونومير
$(C_6H_5CO_2)_2$	$C_6H_5-HC=CH_2$
$(CH_3)_3COOH + Fe^{++}$	$CH_2=C(CN)_2$
Na + Naphthalene	$CH_2=C(CH_3)_2$
H_2SO_4	$CH_2=CH-O-n-C_4H_9$
BF_3	$CH_2=C(CH_3)-CH-Cl$
$n\text{-}C_4H_9Li$	$CH_2=CH-CO_2CH_3$
	$CH_2=O$
	$CF_2=O$

(أ) وضع بواسطة معادلات كيفية قيام كل بادئ بعملية بدأ البلمرة .

(ب) بين البادئات أو البادئ المناسب كل مونومير .

(جـ) ما هى ظروف البلمرة (درجة الحرارة والمذيب) المناسبة لكل بلمرة .

(د) أكتب معادلات تفاعلات الانتهاء الخاصة بكل بلمرة .

2 : عند بلمرة الايزوبيوتلين كاتيونياً فى محلول البنزين باستخدام رابع كلوريد التيتانيوم . والماء كعامل مشارك للبادئ CO-Catalyst ، تحت

ظروف معينة وجد أن سرعة تفاعل البلمرة المستحصل عليها عملياً كانت:

$$Rp = k[TiCl_4][\text{أيزوبيوتلين}][H_2O]^o$$

إذا علمت أن الانتهاء يتم بواسطة تفاعل الانتهاء الذاتي Autotermination لتكوين بوليمر غير مشبع والعامل البادئ والعامل المشارك للبادئ . وضح ميكانيكية هذه البلمرة واشتق معادلة التعبير عن درجة البلمرة ؟ تحت أى ظروف تصبح سرعة البلمرة :

أ : من المرتبة الأولي بالنسبة للماء .

ب : لا تعتمد على $TiCl_4$.

جـ : من المرتبة الثانية بالنسبة للايزوبيوتلين .

د : من المرتبة الثانية بالنسبة للماء .

3 : كون مقارنة بين البلمرة الأيونية والبلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة من حيث :

أ : ظروف البلمرة المناسبة : كتلة ، محاليل ، مستحلبات ، عوالق.

ب : ظروف البلمرة من حيث : درجة الحرارة والمذيب .

جـ : البادئات .

د : الوزن الجزيئي للبوليمر وانتشاره .

هـ : سرعة البلمرة .

4 : هل يمكن استخدام الموانع Inhibitors لإنهاء تفاعلات البلمرة الكاتيونية. بين التفاعلات التى تحدث فى حالة استخدام البنزوكوينون؟

5 : إذا علمت أن أيونات بيوتيل الليثيوم تكون تراكيب متجمعة Association-Structures بشكل $(C_4H_9Li)_6$ ، بين كيف يؤثر ذلك

على سرعة البلمرة وعلى درجة البلمرة ؟ كيف يمكن منع حدوث هذا التجمع ؟

6 : إذا كان لديك مزيجاً مكوناً من كميات متساوية من المونوميرين الستايرين 50% + ميثيل ميثا اكريلات 50% .

أ : إذا أجرى على المزيج بلمرة من نوع الجذور الحرة . ماذا تتوقع أن يكون الناتج .

ب : إذا أجرى على المزيج بلمرة كاتيونية ماذا تتوقع أن يكون الناتج.

جـ : إذا أجرى على المزيج بلمرة أنيونية ماذا تتوقع أن يكون الناتج.

أكتب المعادلات اللازمة فى كل حالة مبيناً الأسباب .

7 : المركب $CH_2 = CHX$ مونومير يعتمد فى طريقة بلمرته على طبيعة المجموعة المعوضة (X) . وفيما يلى مجاميع مختلفة يمكن أن تعوض مكان (X) . بين قابلية المونومير الجديد على نوعية البلمرة (جذور حرة ، أنيونية ، كاتيونية) عند تعويض (X) بكل مجموعة من المجاميع التالية:

$$-C_2H_5\ ,\ -CH{=}CH_2\ ,\ \Delta\ ,\ -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR$$

$$-C_6H_5\ ,$$ (naphthyl)

8 : أكتب معادلات وميكانيكية بلمرة أكسيد الأثيلين أنايونياً للحصول على البوليمر الآتي : $(CH_2-CH_2-O)_n$

الباب التاسع

البلمرة الحلقية

الباب التاسع

البلمرة الحلقية

Ring Opening Polymerization

يتم تحضير الكثير من البوليمرات بطرق تتضمن فتح التراكيب الحلقية وهذه البوليمرات أحيانا ضمن بوليمرات الاضافة لعدد من الأسـباب منهـا . عدم تكون نواتج عرضية لتفاعل البلمرة ولكونها تتبـع ميكانيكيـات بلمـرة الاضافة . وقد تصنف هذه البوليمرات ضمن البـوليمرات التكثفيـة لوجـود مجاميع رابطة Interlinkage group بين الوحدات التركيبية . ولقد وجـد إن قابلية بلمرة هذه المونوميرات تحددها ثلاثة عوامل أساسية هى كما يلى :

1- <u>مدى فاعلية المجاميع الدالة فى الحلقة :</u>

إن فاعلية المجاميع الدالة فى المركبات الحلقية لا تختلف كثيرا عـن فعاليتها فى المركبات العضوية غير الحلقية المناضرة لها إلا أن الشكل الحلقى للجزيئة يؤدى الى بعض الفروق .

2- <u>العامل الحافز</u>

إن دور العامل الحافز أو العامل البادئ لا يختلف كثيرا عن دور العوامل الحفازة والبادئات فى تحضير البوليمرات التكثفية أو بوليمرات الاضافة .

3- <u>تأثير حجم الحلقة ومدى ثباتها :</u>

إن لحجم الحلقة فى المونومير تأثير كبير على فعاليته فبشـكل عـام تكون المونوميرات الحلقية القلقة قليل الاستقرار وأسهل بلمرة من التراكيـب الحلقية المستقرة ويمكن القول أن قابنية المونوميرات الحلقية للبلمـرة تكـون

عالية بالنسبة للمونوميرات الثلاثية الحلقة ، يلى ذلك المونوميرات الرباعية الحلقة والمركبات الحلقية المتكونة من 8-11 ذرة . اما المونوميرات الخماسية والسداسية وحتى السباعية منها الى حد ما فتعتبر مركبات مستقرة ويصعب بلمرتها عن طريق فتح حلقاتها والجدول التالى يبين بعض المونوميرات الحلقية وبوليمراتها:-

بعض المونوميرات الحلقية وبوليمراتها

المونومير الحلقى	التركيب الكيميائى للمونومير	تركيب البوليمر
اللاكتون	$O-(CH_2)x-C(=O)$ (حلقة)	$-[O-(CH_2)x-C(=O)]_n-$
الاكتام	$HN-(CH_2)x-C(=O)$ (حلقة)	$-[NH-(CH_2)x-C(=O)]_n-$
الايثر الحلقى	$(CH_2)x-O$ (حلقة)	$-[(CH_2)x-O]_n-$
الأحماض اللامائية الحلقية	$C(=O)-(CH_2)x-C(=O)-O$ (حلقة)	$-[C(=O)-(CH_2)x-C(=O)-O]_n-$

ومن المعروف أن الاولفينات الحلقية لا تتبلمر عن طريق الرابطة الفاينيلية بسبب الاعاقة الفراغية المحيطة بها ، ولكن البحوث الأخيرة أظهرت بأن بعض الالكينات الحلقية تستطيع القيام بالبلمرة بطريقتين هما :

1- عن طريق الاضافة الى الرابطة المزدوجة أى انفتاح الرابطة المزدوجة .

2- عن طريق انفتاح الحلقة Ring opening polymerization

إن القوة الدافعة للبلمرة فى هذه المونومرات هى لاشك تـأتى بسـبب التوتر أو الشد الموجود فيها ، مما يجعلها غير مستقرة وفعالة جدا . وينشـأ عدم الاستقرار فى الحلقات عن وجود الحلقات الصغيرة التى تسبب حيودا فى قيمة زوايا الكربون – الكربون – الكربون عن مقـدارها الطبيعـى والبـالغ .105.5

ميكانيكية البلمـرة بفـتح حلقـات المونـوميرات Mechanism of ring opening polymerization

يمكن بلمرة المونوميرات الحلقيـة باسـتعمال البادئـات Initiators الأيونية أو الجزيئية Molecular initiator ، ومعنى ذلك أن العامل المساعد المستعمل قد يكون مركبا أيونياأو جزيئيا متعادلا وهذا يكون مركـزا فعـالا قادرا على إضافة المزيد من المونوميرات الحلقية كما يلى :

$$\underbrace{\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)x-\overset{O}{\overset{\|}{C}}}_{\text{—O—}} + H_2O \longrightarrow HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)x-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

المركز الفعال الجزيئى

$$\underbrace{\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)x-\overset{O}{\overset{\|}{C}}}_{\text{—O—}} + OH^- \longrightarrow HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)x-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O$$

مركز فعال أنايونى

$$\underbrace{\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)x-\overset{O}{\overset{\|}{C}}}_{\text{—O—}} + H^+ \longrightarrow HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)x-\overset{O}{\overset{\|}{C}}^+$$

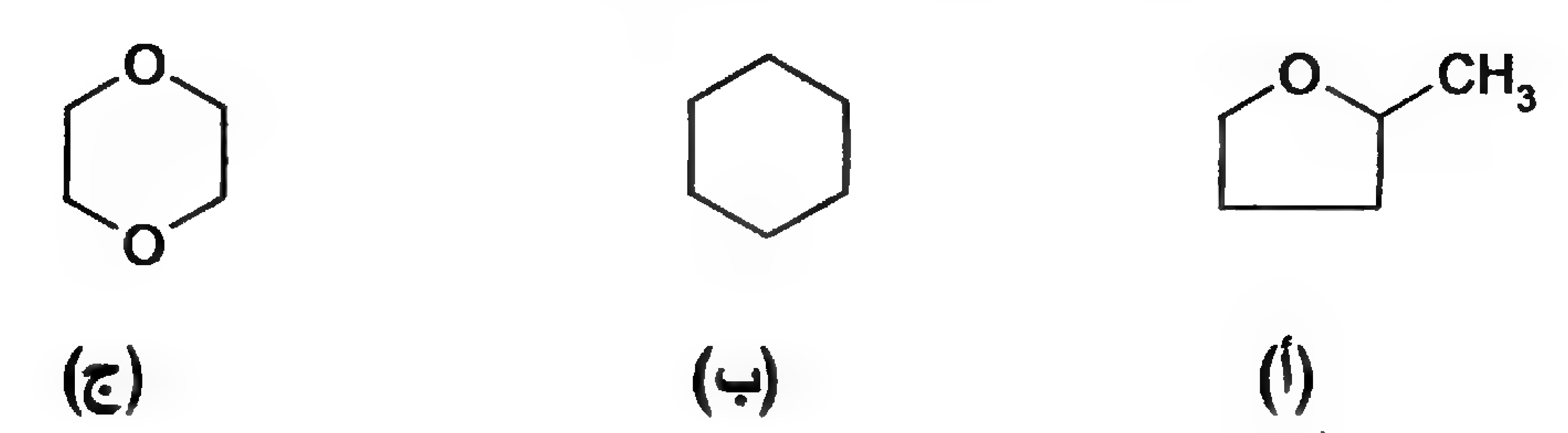
مركز فعال كاتايونى

ومن العوامل الحفازة الأيونية الكثيرة الاستعمال في بلمرة المونوميرات الحلقية هي : الصوديوم OR^- ، OH^- ، H^+ ، BF_3 والماء . ولقد وجد إن البادئات الأيونية أكثر فعالية من البادئات الجزيئية وعليه يقتصر استعمال الأخيرة في بلمرة المونوميرات الحلقية الفعالة جداً. وإن العوامل المؤثرة على البلمرة الأيونية للمركبات الحلقية هي نفس العوامل في البلمرة الأيونية لمونوميرات الفاينيل كتأثير المذيب والأيون الموافق ودرجة الحرارة. وهنالك تشابه كبير بين ميكانيكية بلمرة المونوميرات الحلقية وبين ميكانيكيتي البلمرة ذات النمو المتسلسل والبلمرة ذات النمو الخطوي فتشبه الأولى من حيث أن إضافة المونومير تجري على المركز الفعال المتكون في مرحلة البدء وأن البلمرة تتضمن على المراحل الثلاثة للبلمرة ذات النمو المتسلسل . أما تشابه ميكانيكيتها لميكانيكية البلمرة التكثفية فيمكن في اعتماد الوزن الجزيئي للبوليمر على زمن البلمرة في معظم حالات بلمرة المونوميرات الحلقية أي ان الوزن الجزيئي للبوليمرات يزداد تدريجيا وببطء خلال عملية البلمرة .

بلمرة الايثرات الحلقية : Polymerization of cyclic ethers

إن الرابطة الايثرية تعتبر من الارتباطات القوية ، ولذا تعتبر هذه المركبات من قواعد لويس لوجود مزدوجين الكترونين غير مشتركة في تكوين روابط . وتقتصر بلمرة هذه المركبات من الناحية العملية ، على المونوميرات الثلاثية الحلقة والرباعية الحلقة . أما الايثرات الخماسية الحلقة فلا تبلمر بسهولة ، واذا كانت الايثرات الخماسية الحلقة معوضة . لا تبلمر اطلاقا مثال ذلك 2-مثيل-تترا-هايدروفيوران (المركب (أ)). ويرجع السبب الى أن المجموعة المعوضة تساهم في ثبات واستقرار التراكيب الحلقية وبذلك تقل فعاليتها في البلمرة الحلقية . إن المركبات الايثرية السداسية الحلقة لا

تتبلمر أيضا مثل تتراهيــدروبايران Tetrahydropyran (المركــب (ب)) و 1،4-دايوكسان 1,4-dioxane (المركب جــ) .



البلمرة الأنايونية للايثرات الحلقية

Anionic Polymerization of cyclic ethers

إن بلمرة الايثرات الحلقية مهمة جدا من الناحية الصناعية ، وأكثرهــا أهمية هى بلمرة أوكسيد الاثيلين Ethylene oxide وبلمرة أوكسيد البروبلين Propylene-oxide ، اللذان يتبلمــران أنايونيــا باســتخدام بادئــات مثــل الهيدروكسيدات ، والالكوكسيدات ، وبعــض أوكســيدات الفلــزات وبعــض المركبات العضوية المعدنية وبعض القواعــد الأخــرى ، ويمكــن توضــيح خطــوات بلمــرة أوكســيد الاثيلــين باســتخدام ميثوكســيد الصــوديوم $Na^+{-}^-OCH_3$ كعامل مساعد كما يلى :

مرحلة البدء :

$$H_2C(O)CH_2 + CH_3O^- Na^+ \longrightarrow H_3C{-}O{-}CH_2CH_2O \;\; Na^+$$

مرحلة التكاثر :

$$H_3C{-}O{-}CH_2CH_2O^- Na^+ + n\, H_2C(O)CH_2 \longrightarrow$$

$$H_3C{-}O{-}\!\left(CH_2CH_2O\right)_n\!{-}CH_2{-}CH_2O \;\; Na^+$$

أما مرحلة الانتهاء فلا تحدث عادة فى حالة استخدام مذيب غير بروتونى Aprotic solvent وعند غياب العوامل المنهية للسلسلة النامية Terminating agents ولهذا السبب تعد البلمرة الأنايونية للايبوكسيدات هى من نوع البلمرة الأنايونية الحية Living anionic polymerization . وعند بلمرة الايبوكسيدات غير المتناظرة unsymmerical تتفتح الحلقة باتجاهين مثل ما يحدث فى حالة استخدام أوكسيد البروبلين كما يلى :

$$H_3C{\cdot}HC\overset{O}{-}CH_2 + CH_3O^- Na^+ \xrightarrow{(1)} H_3C{-}O{-}\underset{}{CH}(CH_3){\cdot}CH_2{-}O^- \; Na^+$$

$$\xrightarrow{(2)} H_3C{-}O{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}O^- \; Na^+$$

ويحتمل أن هذه التفاعلات ستؤثر على تركيب البوليمر الناتج ولكن لا يتأثر تركيب البوليمر باتجاه الاضافة حيث تؤدى الى تكوين بوليمرين متشابهين عدى نهايات السلاسل البوليمرية . أما من الناحية الميكانيكية فيعتقد أن الإضافة تكون محبذة على ذرة الكربون الأقل إعاقة فراغية أى التفاعل باتجاه (2) حيث يكون هو الغالب .

وعند بلمرة الايبوكسيدات باستخدام ميثوكسيد الصوديوم كعامل مساعد فإن الوزن الجزيئى للبوليمر يزداد تدريجيا مع زمن البلمرة ، أى له سمات البلمرة التكثفية ولكن فى هذه الحالة ليست صفة عامة فعند بلمرة اوكسيد الاثيلين مثلا وباستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم كعامل مساعد يبقى الوزن الجزيئى للبوليمر ثابتا خلال البلمرة ، أى أن لهذه البلمرة سمات البلمرة ذات النمو المتسلسل الأيونية . ويعتقد أن سبب هذا السلوك هو أن البلمرة تتم على

سطح العامل المساعد ، ولهذا السبب تكون البلمرة سريعة ويتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئى العالى فى وقت قصير نسبيا .

وعندما يعتمد الوزن الجزيئى على زمن البلمرة ، يمكن حساب درجة البلمرة بعد مرور زمن معين t وذلك بتعين نسبة المونومير للتفاعل خلال الفترة الزمنية المعينة وحسب المعادلة الآتية :

درجة البلمرة عند الزمن (t) = $(\bar{D}_p)_t$

$$= \frac{\text{تركيز المونومير الأولى} - \text{تركيز المونومير المتبقى بعد مرور مدة من الزمن } (t)}{\text{تركيز العامل المساعد الأولى}}$$

يكون عادة البوليمر الناتج من بلمرة الايبوكسيدات منخفض فى الوزن الجزيئى نسبيا أى أقل من 5000 ، ونادرا ما يبلغ الوزن الجزيئى للبوليمر 10.000 . وسبب ذلك قلة فعالية حلقة الايبوكسايد تجاه المركز الفعال الأنايونى وحدوث تفاعلات انتقال السلسلة النامية الى المونومير وخاصة اذا كان المونومير أوكسيد الاثلين المعوض مثل أوكسيد البروبلين يتضمن تفاعل انتقال السلسلة النامية أخذ بروتون من مجموعة الالكيل المرتبطة بحلقة الايبوكسيد يصاحبها وبسرعة انفتاح حلقة الايبوكسيد وتكوين الايثر الاليلى كما يلى :

$$\sim\!\sim\!\sim CH_2\underset{|}{\overset{CH_3}{C}}H\,O^-\ Na^+ + H_3C-\underset{H}{C}\overset{O}{\diagup\diagdown}CH_2 \xrightarrow{K_{tr},\,M}$$

$$\sim\!\sim\!\sim CH_2\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}H\text{-}OH + H_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}\underset{H}{C}-\bar{C}H_2\ Na^+$$

$$H_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}\underset{H}{C}-\bar{C}H_2\ Na^- \xrightarrow{\text{سريع جدا}} H_2C{=}CH\cdot CH_2O\ Na^-$$

أنايون ايثر الأليل

ولقد وجد أن لهذه البولى ايثرات ذات الوزن الجزيئى المنخفض اســتخدامات عدة مثل صناعة البولى يوريثان .

البلمرة الكاتايونية للايثرات الحلقية

Cationic polymerization of cyclic ethers

يمكن بلمرة الايبوكسدات كاتايونيا باســتخدام عــدد مــن العوامــل المساعدة ، تجرى عملية البلمرة مــن خــلال تكــوين ايــون الاوكســونيوم Oxonium ion الذى يكون بمثابة المركز الفعال ولتوليد أيون الاوكســونيوم يستخدم عددا من العوامل المساعدة أهمها:

أولا : الأحماض البروتونية Protonic acids :

وتشمل الأحماض البروتونية القوية جــدا مثــل حــامض الكبريتيــك المركز، وثلاثى فلوروحامض الخليك Triflouroacetic acid ويمكن توضيح خطوة البدء خلال تكوين أيون الاوكسونيوم فى بلمرة الفيوران المهدرج كمــا ياتى :

تفاعل الحامض البروتونى مع الايثر الحلقى الفيوران المهدرج ويتكون أيــون الأوكسوتيوم الثانوى Secondary oxonium ion :

$$H_2SO_4 + \text{(C}_4\text{H}_8\text{O ring)} \longrightarrow \text{(C}_4\text{H}_8\text{O}^+\text{ ring)}\ HO\bar{S}O_3H$$

(مركز) أيون الاوكسونيوم

ثم يرتبط أيون الاوكسونيوم الثانوى مع جزيئة أخــرى مــن الايثــر الحلقى لتكوين أيون الاوكسونيوم الثالثى tertiary oxonium ion وهذا مركز

فعال قادر على اضافة مونوميرات الاثير الحلقى الى السلسلة البوليمرية النامية .

$$\text{(C}_4\text{H}_8\text{O}^+\text{)} \;\; HO\bar{S}O_3H + :O(C_4H_8) \longrightarrow HO\!-\!\!(CH_2)_4\!-\!\overset{+}{O}(C_4H_8) \;\; \bar{O}SO_3H$$

أيون الاوكزونيوم الثانوى — أيون الاوكسونيوم الثالثى

ثانيا : أحماض لويس Lewis acids :

يمكن بلمرة الايثرات الحلقية كاتايونيا باستخدام أحماض لويس مثل BF_3 ، $SnCl_4$ وبوجود بعض العوامل المساعدة المشاركة مثل الماء حيث يحدث التفاعل الأول بين العامل المساعد والعامل المساعد المشارك كما يأتى:

$$BF_3 + H_2O \longrightarrow (^+H)\,F_3B\,(OH^-)$$

ثم يرتبط المركب المعقد الناتج مع المونومير لتكوين أيون الاوكسونيوم الثانوى :

$$(^+H)\,F_3B\,(OH^-) + O(C_4H_8) \longrightarrow (C_4H_8)\overset{+}{O}H\;(BF_3OH)^-$$

أيون الاوكسونيوم الثانوى

وأخيرا يرتبط بجزيئة أخرى من المونومير لتكوين أيون الاوكسونيوم الثالثى :

$$(C_4H_8)\overset{+}{O}H\;(BF_3OH)^- + O(C_4H_8) \longrightarrow H\!-\!O\!-\!\!(CH_2)\!-\!\overset{+}{O}(C_4H_8)\;(BF_3OH)^-$$

أيون الاوكسونيوم الثالثى

ثالثا : المركبات العضوية الفلزية : Organometalic compounds

لقد استخدمت أعدادا من المركبات العضوية الفلزية لبلمرة الايثــرات الحلقية كاتايونيا أهمها ثنائى أثيل الخارصــين $Zn(C_2H_5)_2$ وثلاثــى اثيــل الالومنيوم $Al(C_2H_5)_3$. وتستخدم هذه العوامل المساعدة بوجود كميات قليلة من الماء أو الكحول ، ويعتقد أن هذه البلمرة تتم إما من خلال تكوين أيــون الاوكسونيوم الثالثى ، أو أن البلمرة تحدث بالميكانيكية التناســقية . وحســب المكيانيكية الأخيرة تحدث البلمرة من خلال تكوين نواتج وسطية ناتجة عــن تفاعل الماء أو الكحول مع المركبات العضوية المعدنية ومن النواتج الوسطية التى يعتقد تكونها هى :

$$(C_2H_5)_2\text{–}Al\text{–}O\text{–}Al\text{–}(C_2H_5)_2 \quad , \quad C_2H_5\text{–}Zn\text{–}O\text{–}Zn\text{–}C_2H_5$$

رابعا : أيون الكاربونيوم Carbonium ions :

تستخدم أيونات الكاربونيوم فى بــدء تفــاعلات البلمــرة الكاتايونيــة للايثرات الحلقية . وتشبه هذه الى حد كبير الأحماض البروتونية مع استبدال البروتون (H^+) بأيون الكاربونيوم (R^+) وفيما يلى بعض التفاعلات التى تؤدى الى تكوين أيونات الكاربونيوم :

$$HClO_4 + (H_3C\text{–}\overset{O}{\overset{||}{C}})_2O \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}{=}O\ (ClO_4)^- + CH_3COOH$$

$$H_3C\text{–}\overset{O}{\overset{||}{C}}\text{–}Cl + SnCl_4 \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}{=}O\ (SnCl_5)^-$$

$$C_6H_5\text{–}CH_2Cl + FeCl_3 \longrightarrow C_6H_5\text{–}\overset{+}{C}H_2\ (FeCl_4)^-$$

بلمرة الأميدات الحلقية Polymerization of cyclic amides

يمكن بلمرة الأميدات الحلقية باستخدام عوامل مساعدة مختلفة كالقواعد، والعوامل المساعدة الكاتايونية وجزئيات الماء . والأميدات الحلقية المعروفة أيضا باللاكتام lactam تحضر إما بسحب جزيئية ماء من الأحماض الامينية أو بتكاثف جزيئتى من الأحماض الأمينية وفقد جزيئتين من الماء وتكوين مركب حلقى يحتوى على دالتين للامايد كما يلى :

$$H_2N-(CH_2)_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{-H_2O} HN-(CH_2)_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

يعرف النوع الأول من الأميدات الحلقية باللاكتام المعروف بأهميته الصناعية. وتسمى الأميدات الرباعية الحلقة – بيتا – بروبيو – لاكتام Beta-propiolactam ، بينما الأميدات الخماسية الحلقة فتسمى جاما – بيوتير لاكتام Gamma-butyrolactam أما الأميدات السداسية الحلقة فتسمى دلتا – فاليرولاكتام Delta-valerolactam والسباعية الحلقة 6–هيكسا كابرولاكتام 6-hexa-caprolactam .

البلمرة الانايونية للاميدات

Anionic polymerization of cyclic amides

يمكن بلمرة الاميدات الحلقية باستخدام بادئات أنايونية مثل القواعد القوية :

1– الفلزات القلوية

2– هيدريدات الفلزات

3- اميدات الفلزات

4- المركبات العضوية المعدنية :

وتتضمن مرحلة البدء تكوين الانايون من اللاكتام ، ومثال ذلك بلمرة الكابرولاكتام بواسطة الفلزات أو مركباتها :

$$(CH_2)_5\overset{C=O}{\diagup\!\!-\!\diagdown}NH \;+\; M \rightleftharpoons (CH_2)_5\overset{C=O}{\diagup\!\!-\!\diagdown}N^{-}\;M^{+} \;+\; 1/2\,H_2$$

حيث M يمثل الفلز وعند استخدام مركبات الفلزات كأميد الصوديوم :

$$(CH_2)_5\overset{C=O}{\diagup\!\!-\!\diagdown}NH \;+\; NaNH_2 \rightleftharpoons (CH_2)_5\overset{C=O}{\diagup\!\!-\!\diagdown}N^{-}\;Na^{+} \;+\; NH_3$$

ولقد وجد إن استخدام القواعد الضعيفة لبدء التفاعل غير مفيد ، كالهيدروكسيدات والالكوكسيدات لأن ذلك يزيد تركيز الانايون المتولد في المحلول ، وهذا يؤثر على حالة الاتزان ولكن عند استخدام الاميدات فإن الامونيا الناتجة يمكن ازالتها من التفاعل بسهولة ، وبذلك يختل الإتزان ويتجه التفاعل الى اليمين ، ثم يتفاعل أنايون الاكتام (I) مع جزيئة أخرى من المونومير :

$$\underset{(I)}{(CH_2)_5\overset{C=O}{\diagup\!\!-\!\diagdown}N^{-}\;Na^{+}} \;\;+\;\; \overset{O=C}{\diagup\!\!-\!\diagdown}HN-(CH_2)_5 \longrightarrow \underset{(II)}{(CH_2)_5\overset{C=O}{\diagup\!\!-\!\diagdown}N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_5-\underset{H}{\underset{|}{N^{-}}}\;Na^{+}}$$

إن انايون الامين الأولى الناتج فى المعادلة السابقة (II) يختلف عن أنايون الكابرولاكتام (I) فهو غير قادر على تثبيت نفسه لبعد مجموعة الكاربونيل عنه ، لذلك يكون فعالا جدا ، وبامكانه تجريد بروتون من المونومير بسرعة:

$$\underset{}{(CH_2)_5\overset{C=O}{\triangle}N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_5-\underset{H}{\underset{|}{N^-}}\ Na^+} \quad (CH_2)_5\overset{C=O}{\triangle}NH \longrightarrow$$

(II)

$$(CH_2)_5\overset{C=O}{\triangle}N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_5-NH_2 + (CH_2)_5\overset{C=O}{\triangle}N\ Na^+$$

(III)

يعد المركب (III) بمثابة المركز الفعال هى هذا النوع من البلمرة ، ولقد أمكن عمليا عزل هذا المركب وتشخيصه ، ثم يجرى التفاعل بين المركب (III) انايون الكابرولاكتام (I) :

$$(I) + (III) \longrightarrow (CH_2)_5\overset{C=O}{\triangle}N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_5-\overset{Na^+}{\ddot{N}^-}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_5NH_2$$

(IV)

يجرد الانايون (IV) بروتون من جزيئة أخرى من المونومير الحلقى وتكون هذه الخطوة سريعة جدا :

$$(IV) + (CH_2)_5\overset{C=O}{\triangle}NH \longrightarrow (CH_2)_5\overset{C=O}{\triangle}N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_5-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_5NH_2$$

(V)

+

$$(CH_2)_5\overset{C=O}{\triangle}N\ Na^-$$

البلمرة الكاتايونية للاميدات الحلقية :

تتبلمر الاميدات الحلقية كاتايونيا باستخدام بعض العوامـل المسـاعدة وأهمها ما يأتي:

أولا : البلمرة الكاتايونية بواسطة الأحماض البروتونية :

Cationic polymerization by protionic acids

تستخدم العديد من الأحماض البروتونية لهذا الغرض مثل:

1- حامض الفوسفوريك

2- حامض الهيدروكلوريك

3- حامض الهيدروبروميك

4- بعض الأحماض الكاربوكسيلية

وتتم مرحلة البدء باستخدام هذه العوامل المساعدة كما يلى :

$$(CH_2)_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}\!-\!NH + HCl \rightleftharpoons (CH_2)_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}\!-\!\overset{+}{N}H_2 + Cl^-$$

$$(CH_2)_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}\!-\!\overset{+}{N}H_2\,Cl^- + HN\!-\!\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_5 \longrightarrow (CH_2)_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}\!-\!\overset{+}{N}H_2\,(Cl^-)\!-\!\overset{\overset{O}{\|}}{C}\!-\!(CH_2)_5\!-\!\overset{+}{N}H_3\,Cl^-$$

أما مرحلة التكاثر فتتم بالشكل التالى :

$$n(CH_2)_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}\!-\!NH + (CH_2)_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}\!-\!\overset{+}{N}H_2\,(Cl^-)\!-\!\overset{\overset{O}{\|}}{C}\!-\!(CH_2)_5\!-\!\overset{+}{N}H_3\,Cl^- \longrightarrow$$

$$(CH_2)_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}\!-\!\overset{+}{N}H\,(Cl^-)\!-\!\left(\overset{\overset{O}{\|}}{C}\!-\!(CH_2)_5\!-\!NH\right)_n\!-\!\overset{\overset{O}{\|}}{C}\!-\!(CH_2)_5\!-\!\overset{+}{N}H_3\,Cl$$

تعتمد كفاءة الحامض كبادئ فى هذا النوع من البلمرة بالدرجة الأولى على قوة حامضيته Acidity ، لأن كلا من مرحلة البدء والتكاثر تتضمن هجوم نيوكلوفيلى Nucleophilic من ذرة نتروجين المونومير على مجموعة الكاربونيل فى اللاكتام .

ثانيا : البلمرة الكاتايونية باستخدام أحماض لويس :

لقد استخدمت بعض أحماض لويس Lewis acid فى بلمرة اللاكتام ، وأهمها استعمالا هو كلوريد القصدير $SnCl_4$ ، حيث ترتبط جزيئتان من المونومير مع كلوريد القصدير.

2 كابرولاكتام + $SnCl_4$ ——————> (كابرولاكتام)$_2$ $SnCl_4$

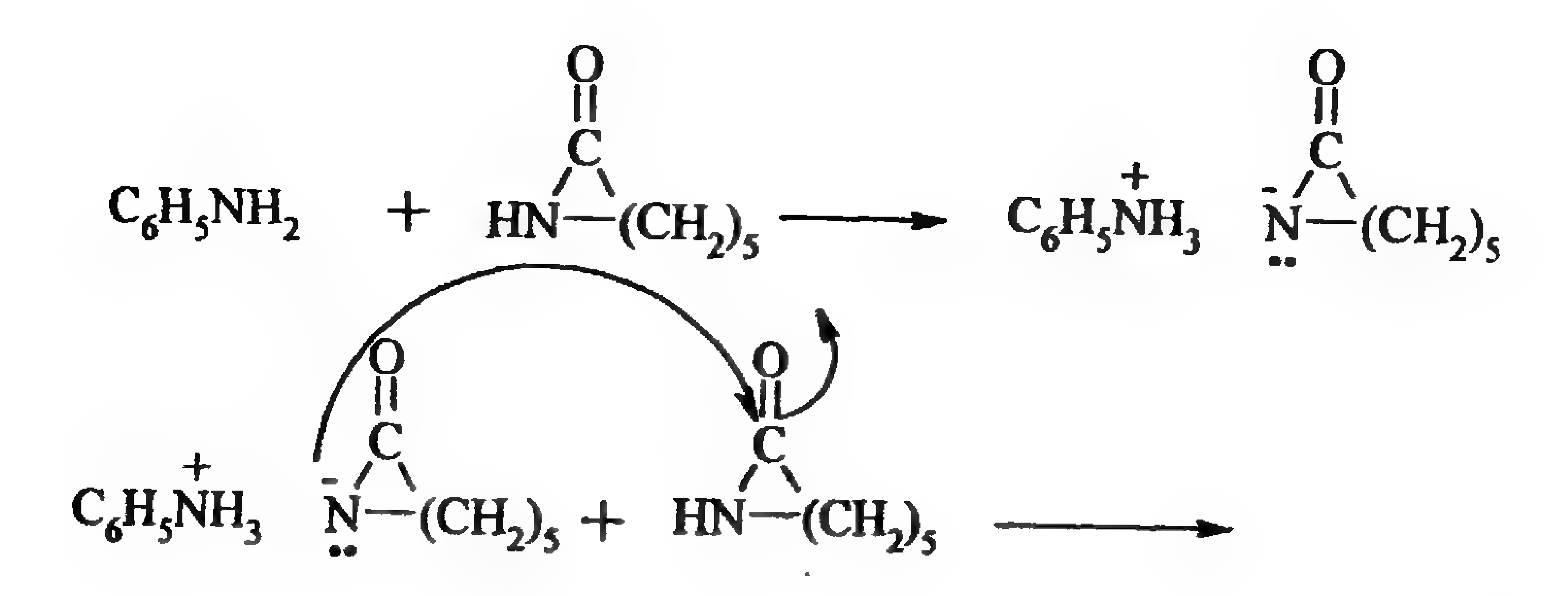
(كابرولاكتام)$_2$ $SnCl_4$ ——————> مركب معقد

وتم التعرف على المركب المعقد الناتج بواسطة تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء Infrared ووجد أنه يفقد جزيئة كلوريد الهيدروجين ولتكوين مركب معقد آخر يسلك كمركز فعال فى هذا النوع من البلمرة .

ثالثا : البلمرة الكاتايونية للاكتام بواسطة الأمينات

Cationic polymerization of lactams by amines

تستخدم بعض الامينات لبلمرة الكابرولاكتام مثل الانلين aniline أو أمين البنزيل benzyl amine ، وتتضمن مرحلة البدء فى هذا النوع من البلمرة الكاتايوينة تكوين ملح الامونيوم ammonium salt من جراء تفاعل الأمين مع الاكتام كما يلى :



$$C_6H_5-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_5-\overset{+}{N}H_3 \quad :\overset{-}{N}-(CH_2)_5\ (\text{cyclic, } C{=}O)$$

وهكذا يتوالى اضافة المونوميرات الى السلسلة البوليمرية النامية :

<u>بلمرة الاميدات الحلقية باستخدام الماء كحافز</u>

<u>Polymerization of cyclic amide by water analysis</u>

إن بلمرة الكابرولاكتام باستخدام الماء كحافز من الطـرق الصـناعية الهامة ويتضمن التفاعل التحلل المائى Hydrolysis للاكتام وتكوين الحامض الامينى :

$$HN-(CH_2)_5\ (\text{cyclic, } C{=}O) + H_2O \longrightarrow HOOC-(CH_2)_5-NH_2$$

$$\rightleftharpoons$$

$$^{-}OOC-(CH_2)_5-\overset{+}{N}H_3$$

ثم يلى ذلك تفاعل الحامض الامينى مع الكابرولاكتام :

$$HN\text{—}(CH_2)_5\text{—}\overset{\overset{O}{\|}}{C} \; + \; HOOC\text{—}(CH_2)_5\text{—}\ddot{N}H_2 \longrightarrow HOOC\text{—}(CH_2)_5\text{—}\underset{H}{N}\text{—}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{—}(CH_2)_5\text{—}NH_2$$

وهكذا يتوالى اضافة المونومير الى الحامض الأمينى الـذى يكـون بمثابة مركز فعال .

بلمرة السايلوكسانات الحلقية Polymerization of cyclosiloxanes

وتحضر من السايلوكسانات الحلقية بواسـطة البلمـرة الانايونيـة أو الكاتايونية ولعل أهم من هذه المونوميرات الحلقية تجاريـا هـو اوكتامثيـل سايكلوتتراسايلوكسان Octamethylcyclotetrasiloxane

$$[(CH_3)_2SiO]_4 \longrightarrow \left[\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{Si}}\text{—}O \right]_n$$

(أ) البلمرة الانانوينة للسايلوكسانات الحلقية

Anionic polymerization of cyclic siloxanes

يمكن بلمرة السايلوكسانات الحلقية انايونيا باستخدام عدد من العوامـل الحفازة مثل اكسيدات الفلزات القلوية وهيدروكسـيداتها وبعـض المركبـات الأخرى مثل $(CH_3)_2SiOK$ أو القواعد .

وتتضمن مرحلة البدء التفاعل كما يلى :

$$\overline{\underline{|}Si(CH_3)_3 - O - (OSi(CH_3)_2)_3\underline{|}} + NaOH \rightleftharpoons$$

$$HO - \left(\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}} - O \right)_3 - \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}} - O \quad Na^+$$

أما مرحلة التكاثر فتكون كما يلى :

$$\overline{\underline{|}Si(CH_3)_3 - O - (OSi(CH_3)_2)_3\underline{|}} + \sim\sim\sim\sim \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}} - O^- \quad Na^+ \rightleftharpoons$$

$$\sim\sim\sim \left[\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}} - O \right]_{4n} - \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}} - O \quad Na^+$$

وكلا التفاعلين هما من التفاعلات الباحثة عن النواة Neocleophilic

<u>(ب) البلمرة الكاتايونية للسايلوكسانات الحلقية :</u>

<u>Cationic polymerization of cyclic siloxanes</u>

تجرى البلمرة الكاتايونية للسايلوكسانات الحلقية عادة باستخدام الأحماض البروتونية protonic acids أحماض لويس كعوامل حفازة وتجرى مرحلة البدء والتكاثر كما يلى:

$$\overline{\underline{|}Si(CH_3)_3 - O - (OSi(CH_3)_2)_3\underline{|}} + HCl \rightleftharpoons \overline{\underline{|}Si(CH_3)_3 - \overset{+}{O}H - (OSi(CH_3)_2)_3\underline{|}}$$

$$\downarrow$$

$$\left[HO - \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}} - \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{(OSi)_3^+}} \right] + Cl$$

مرحلة التكاثر

$$\sim\sim O-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si^{+}}}}}\ Cl \ + \ n\left[\ \overset{O}{Si(CH_3)_3-(OSi(CH_3)_2)_3}\ \right] \rightleftharpoons$$

$$\sim\sim O-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-\overset{+}{O}\left[\ \underset{Si(CH_3)_3-(OSi(CH_3)_2)_3}{|}\ \right]\ Cl^{-}$$

$$\Updownarrow$$

$$\sim\sim\left(O-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}\right)_n-O-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si^{+}}}}}\ + \ Cl$$

الأسئلة

1. لاحظ كل من المونوميرات والعوامل الحفازة التالية :

المونومير		العوامل الحفازة للبلمرة
أوكسيد البروبلين	Propylene oxide	n-C_4H_9Li
كابرو لاكتام	ε-Caprolactam	BF_3
بيوتيرو لاكتام	Butyrolactam	H_2SO_4
اثيلين ئيمين	Ethyleneimine	$NaOC_2H_5$
كبريتيد البروبلين	Propylene	H_2O
ثلاثي أوكسان	Trioxane	
أوكزاسايكلوبيوتان	Oxacyclobutane	

أ. أى من العوامل الحفازة تعتقد أنها ملائمة لبلمرة كل مونومير من المونوميرات السابقة وأى من العوامل الحفازة تحتاج الى وجود عوامل حفازة مشاركة .

ب. بين التفاعلات المتضمنة الخطوات الثلاث لبلمرة كل مونومير باستخدام جميع العوامل الحفازة المناسبة واكتب المعادلات اللازمة .

2. ناقش تأثير حجم الحلقة على قابليتها للبلمرة عن طريق الفتح .

3. يتكون بوليمر ذو وزن جزيئى منخفض عند بلمرة أوكسيد البروبلين انايونيا ناقش ذلك ووضح التفاعلات التى تدعم تفسيرك .

4. وضح تأثير المنشطات Activator على البلمـــرة الكاتايونيـــة للايثـــرات الحلقية .

5. وضح تأثير كلوريد الاسيتيل والمونومير المنشط على البلمرة الانايونيـــة للاكتام .

الباب العاشر

البلمرة المشتركة

الباب العاشر

البلمرة المشتركة Copolymerization

البلمرة المشتركة Copolymerization هى حـالات البلمـرة التـى تتضمن وجود واشتراك أكثر من نوع واحد من المونومير فى عملية البلمرة و نتيجة البلمرة تدخل فى سلسلة البوليمر اكثر من نوع واحـد مـن الوحـدات التركيبية Structure unit . لهذا يسمى البوليمر الذى يتكون من نوع واحـد من الوحدات التركيبية بالبوليمر المتجانس Homopolymer .

بينما فى حالة تعداد أنواع الوحدات التركيبية فـى السلسـلة فيسـمى البوليمر عندئذ بالبوليمر المشترك أو الكوبوليمر . إن الكيفية التى ترتبط بهـا هذه الوحدات التركيبية المختلفة هى التى تحدد نوع الكوبوليمر ويكـون لهـا تأثيرا كبيرا على خصـائص البـوليمر الفيزيائيـة والمكيانيكيـة . وتمتـاز الكوبوليمرات الصناعية بميزات تطبيقية جيدة إذ بواسطة البلمرة المشـتركة يمكن جمع العديد من المزايا والخصائص الجيدة فى بوليمر واحد وبواسـطة البلمرة المشتركة تتحسن الكثير من المساوئ الموجودة فى بعض البوليمرات المتجانسة سواء كانت بوليمرات طبيعية أو صناعية .

ويمكن تحضير عدد غير محدود من البوليمرات من نفس المونوميرات وذلك بتغير نسبة المونـوميرات المسـتخدمة . ولغـرض توضـيح أهميـة البوليمرات المشتركة نأخذ مثالا صناعيا مهما وهو مطاط Acrylonitrile – Butadiene – Styrene copolymer (ABS) المكون من ثلاث مونوميرات هى الستايرين والبيوتادايين والاكريلونايتريل .

فإذا لاحظنا صفات البولى العضوية المختلفة او الدهون والزيــوت . فصفات البولى ستايرين هذه تحدد من استخداماتها الصناعية . لكن البلمــرة المشتركة للستايرين مع مونوميرات اخرى ، مثل البيوتادايين لتكوين مطــاط (SBR) أو عند اشتراكه فى البلمرة مع البيوتادايين والاكريلونتريل لتكــوين مطاط ABS ، فإنه يعطى كوبوليمرات عظيمة الأهمية صناعيا .

<u>أنواع الكوبوليمرات Types of copolymers</u>

<u>أولا : الكوبوليمرات العشوائية Random copolymers</u>

تكون الوحدات التركيبية المختلفة فى هذه الكوبوليمرات متوزعة بشكل اعتباطى أو عشوائى Randomly فى السلاسل البوليمرية . لو مثلنا الوحدات التركيبية المتكون منها الكوبوليمر ب –A– و –B– فيمكن تمثيــل تركيــب الكوبوليمر العشوائى بالشكل الآتى :

—A—B—A—A—B—A—B—B—B—A—A—

إن صفات الكوبوليمرات العشوائية تكون عادة وســطا بــين صــفات البوليمرين المتجانسين المتكونين من بلمرة –A وبلمرة B– لوحــدهما علــى التوالى .

<u>ثانيا : الكوبوليمرات المتناوبة Alternative copolymers :</u>

تتناوب فى هذه الكوبوليمرات الوحدات التركيبية المختلفة فى الترتيب فى السلاسل البوليمرية وتختلف هذه الكوبوليمرات عن البوليمرات المتجانسة المناظرة من حيث درجــة انتقالهــا الزجاجيــة وقابليتهــا للتبلــور ولهــذه الكوبوليمرات التركيب الآتى :

—A—B—A—B—A—B—A—

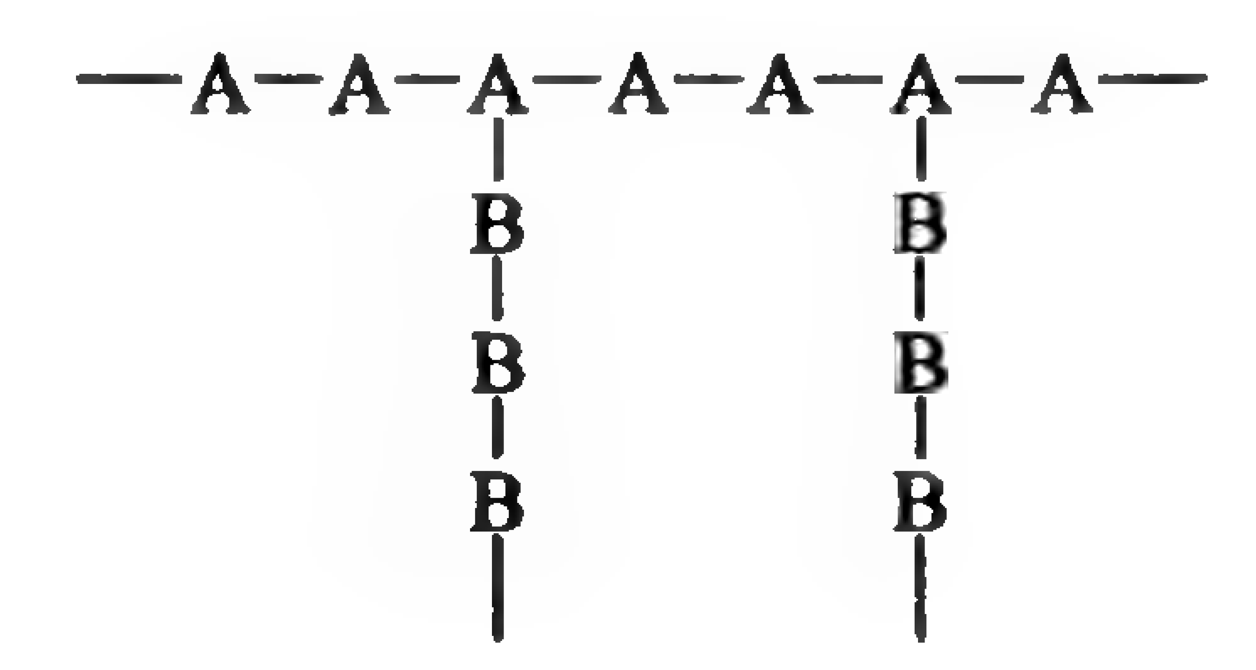
ثالثا : الكوبوليمر الكتلية Block copolymer

تكون الوحدات التركيبية فى هذه الكوبوليمرات متراصفة فـــى كتـــل (Blocks) والكتل مرتبطة بعضها بالبعض الآخر ويقصــد بالكتـــل (Block) مجموعة من الوحدات المتكررة المتجانسة التى تتكرر فى السلسلة البوليمرية بالتناوب مع بلوك آخر من الوحدات المتكررة للمونومير الثانى كما يلى :

—A—A—A—A—B—B—B—B—B—A—A—A—

رابعا: الكوبوليمرات المطعمة Graft copolymer :

تتكون هذه الكوبوليمرات من سلسلة رئيسية متكونـــة مـــن وحـــدات تركيبية متماثلة وترتبط بهذه السلاسل الرئيسية تفرعات جانبية متكونـــة مـــن نوع آخر من الوحدات التركيبية وتمثل الكوبوليمرات المطعمة كما يأتى :



الكوبوليمرات التكثفية : Condensation copolymers

تشبه الكوبوليمرات التكثفية البوليمرات التكثفية العاديـــة فـــى معظـــم الخصائص كالتركيب الكيميائى وميكانيكية البلمرة وحركية البلمرة وهنا لا بد من التمييز بين الكوبوليمرات التكثفية والبوليمرات التكثفية المتجانســـة التـــى تحضر من مونوميرين ذى مجاميع فعالة فمثلا بولى (تيرفثـــالات الاثيلـــين) Polyethylene terphthalate التى تحضر من جلايكول الاثيلين وحـــامض الترفثاليك فالبوليمر الناتج لا يعتبر من الكوبوليمرات لأن السلسلة البوليمريـــة

تحتوى على نوع واحد من الوحدات التركيبية Structure unit وهى تيرفثالات الاثيلين $[CH_2–CH_2–OCO–C_6H_4–COO]$. أما الكوبوليمر فيتكون من نوعين أو أكثر من الوحدات التركيبية كما هو الحال مع الكوبوليمر الناتج من بلمرة جلايكول الاثيلين وجلايكول البروبلين وحامض التيرفثاليك ، حيث هنا توجد نوعان من الوحدات التركيبية وهى :

1- ثيرفثالات الاثيلين $–CH_2–CH_2–OCO–C_6H_4–COO–$

2- تيرفثالات البروبيلين $–CH_2–CH_2–CH_2–OCOC_6H_4COO–$.

<u>تحضير الكوبوليمرات التكثفية</u>

<u>Preparation of condensation copolymers</u>

هناك طرق عدة لتحضير الكوبوليمرات التكثفية . من أهم الكوبوليمرات التكثفية هى :

1- الكوبولى اميدات copolyamides

2- الكوبولى استرات copolyesters

3- الكوبولى كاربونات copolycarbonates

4- الكوبولى يوريثانات copolyurethanes.

ويتم تحضير الكوبوليمرات التكثفية العشوائية بان تمزج المونوميرات بعضها بالبعض الآخر بنسب معينة أولا ، ثم تجرى عملية البلمرة على المزيج فمثلا عند تكثف البيس فينول –أ والهيدروكربون Hydroquinone مع الفوسجين يتكون كوبولى كاربونات عشوائية Random copolycarbonates كما يلى :

$$HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH + HO-C_6H_4-OH + COCl_2$$

$$\downarrow$$

$$-\!\!\left(O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-C_6H_4\right)_n\!\!-$$

أما تحضير الكوبوليمرات التكثفية المتناوبة فيبدو صعبا من الناحية العملية فلغرض تحضير كوبوليمر متناوب Alternative copolymer مثل الكوبولى أميد copolyamide باستخدام حامض ثنائى الكاربوكسيل مثل : (HOOC–R–COOH) ونوعين من الداى أمينات Diamine لهما التركيبان التاليان : الأول (I) $NH_2–R`–NH_2$ والثانى (II) : $H_2N–R``–NH_2$.

تجرى أولا بلمرة الحامض الثنائى الكاربوكسيل مع الامين الأول (I) بنسبة 1:2 فيتكون مركب جديد ثلاثى الجزئ (ثلاثى مير Trimer) تركيبه كما يلى:

$$2HOOCRCOOH + H_2NR`–NH \longrightarrow$$

$$HOOCRCONH–R`–NHCO–R–COOH \qquad (III)$$

وفى الخطوة الثانية يبلمر المركب (III) مع مكافئ واحد من الأمين (II) حيث يتكون كوبوليمر ينتاوب فيه الامينان I, II فى السلسلة البوليمرية كما يلى :

$$HOOC–R–CONH–R`–NH–COR–COOH + nH_2NR`NH_2 \rightarrow$$

$$HO–(–CO–R–CONH–R`–NH–CO–R`–CONH–R``NH–)_n–H \quad + (2n\text{-}1)H_2O$$

وبهذة الطريقة يمكن تحضير العديد من الكوبوليمرات التكثفية المتناوبة .

أما الكوبوليمرات التكثفية الكتلية Block copolymers فيمكن تحضيرها بتحضير كل كتلة Block على حدة ، ثم تربط الكتل المختلفة من خلال المجاميع الفعالة الموجودة فى نهايات السلاسل البوليمرية أو باستعمال مركبات أخرى قادرة على ربط هذه الكتل البوليمرية بعضها بالبعض الآخر.

بعض استخدامات الكوبوليمرات التكثفية

Applications of condensation copolymers

تستعمل البلمرة المشتركة لتغير العديد من صفات البوليمرات مثل درجة الانصهار البلورية Crystalline melting point (T_m) ودرجة الانتقال الزجاجية (T_g) ، والمرونة Elasticity ، فبشكل عام تؤدى البلمرة المشتركة الى انخفاض قابلية البلورة وانخفاض درجة الانتقال الزجاجى (T_g) ودرجة الانصهار (T_m) ولكنها تزيد من الخصائص المطاطية فى البوليمر كزيادة قابلية الكوبوليمر على الاستطالة .

كوبوليمرات الاضافة Addition copolymers

تعد الكوبوليمرات ذات النمو المتسلسل (كوبوليمرات الاضافة) مهمة وخاصة فى صناعة المطاط المحسن كالمطاط المقاوم للدهون والزيوت المعروف بمطاط (ABS) ، ومطاط SBR ومطاط الاثيلين بروبلين (كوبوليمر الاثيلين بروبلين).

تقسم كوبوليمرات الاضافة الى ثلاثة أقسام وذلك نسبة الى الاختلاف فى طريقة تحضيرها وهى :

1- البلمـــرة المشـــتركة بواســـطة الجـــذور الحـــرة Free radical copolymerization

2- البلمرة المشتركة الكاتايونية Cationic copolymerization

3- البلمرة المشتركة الانايونية Anionic copolymerization

تركيب كوبوليمرات الاضافة

Composition of addition copolymers

يعتمد تركيب الكوبوليمر على نسبة المونوميرات المختلفة المستخدمة فى البلمرة وعلى مدى فعاليتها . ففى حالة وجود نوعان من المونوميرات او أكثر فإن كل مونومير فى البلمرة المشتركة يسلك سلوكا يختلف عن بلمرتـــه المتجانسة Homopolymerization فبعض المونوميرات تزداد فعاليتها فـــى البلمرة المشتركة وبعضها تقل فعاليتهـــا والأكثـــر مـــن هـــذا فـــإن بعـــض المونوميرات لا تتبلمر بوحدها إطلاقا غير انها فى البلمرة المشتركة تتبلمـــر بشدة ومن الأمثلة على ذلك :

1- حامض ماليك اللامائى Maleic anhydride

2- الستيلبين Stilbene

3- استرات حامض الفيوماريك Fumaric acid ester

وعلى هذا الأساس لا يمكن التنبؤ عن تركيب الكوبوليمر من ســـرعة البلمرة المتجانسة لكل مونومير وكيمته المستخدمة . وقد وضعت العديد مـــن

الدراسات حول كيفية تعيين وكميته الكوبوليمر ودراسة العوامل المختلفة التى تؤثر على تركيبه .

عند فحص البلمرة المشتركة لمونوميرين M_1, M_2 وبغض النظر عما إذا كانت البلمرة إيونية أوبواسطة الجذور الحرة ، لأنها متشابهة فى الهيكل العام ، فيتوقع وجود نوعين من المراكز الفعالة Active center فى الكوبوليمر المتكون احدهما ينتهى بالمونومير M_1 وليكن $\sim\sim\sim M_1$ والاخر ينتهى بالمونومير M_2 وليكن $\sim\sim\sim M_2$.

وإذا اعتبرنا ان فعالية المراكز الفعالة هذه تعتمد فقط على الوحدة النهائية فى السلسلة البوليمرية النامية فعلى هذا الأساس يتوقع وجود أربعة أنواع من التفاعلات التكاثرية وهى :

$$\sim\sim\sim\sim M_1 + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim\sim\sim\sim M_1$$
$$\sim\sim\sim\sim M_1 + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim\sim\sim\sim M_2$$
$$\sim\sim\sim\sim M_2 + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim\sim\sim\sim M_1$$
$$\sim\sim\sim\sim M_2 + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim\sim\sim\sim M_1$$

حيث أن $K_{22}, k_{21}, k_{12}, k_{11}$ تمثل ثوابت سرع التفاعلات السابقة . نجد من التفاعلات هذه أن المونومير M_1 يستهلك الأول والثالث أما المونومير M_2 فيستهلك فى التفاعلين الثانى والرابع ، كما أن سرعة اختفاء المونومير تمثل سرعة دخوله فى تركيب الكوبوليمر كما يلى :

$$\frac{-dM_1}{dt} = k_{11}[\sim\sim\sim M_1][M_1] + k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]$$

$$\frac{-dM_2}{dt} = k_{21}[\sim\sim\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]$$

وبقسمة هاتين المعادلتين نحصل على النسبة التى يدخل بها المونـــومير فـــى تركيب الكوبوليمر أى أنها تعبر عن تركيب الكوبوليمر :

$$\frac{dM_1}{dM_2}=\frac{k_{11}[\sim\sim M_1][M_1]+k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{12}[\sim\sim M_1][M_2]+k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}$$

ويمكن اختصار تراكيز المراكز الفعالة $[\sim\sim\sim M_1]$, $[\sim\sim\sim M_2]$ التـــى لا يمكن تعيينها عمليا اذا اعتبرنا التفاعل عند نقطة الاتزان التى تحصـــل فـــى النظام فيصبح عندها تركيزى $[\sim\sim\sim M_1]$ و $[\sim\sim\sim M_2]$ متساويين أى كمـــا يلى :

$$k_{21}[\sim\sim M_2][M_1]=k_{12}[\sim\sim\sim M_1][M_2]$$

$$[\sim\sim\sim M_1]=\frac{k_{11}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{12}[M_2]}$$

وبالتعويض عن قيمة $M_1\sim\sim\sim$ نحصل على :

$$\frac{dM_1}{dM_2}=\frac{\dfrac{k_{11}k_{21}[\sim\sim M_2][M_1]_2}{k_{12}[M_2]}+k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{12}[\sim\sim M_1][M_2]+k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}$$

وبقسمة بسط ومقام المعادلة على $k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_2]$ وبـــالتعويض عـــن قيمة: $r_1=\frac{k_{11}}{k_{12}}$ و $r_2=\frac{k_{22}}{k_{21}}$

نحصل على :

$$\frac{dM_1}{dM_2}=\frac{[M_1](r_1[M_1]+[M_2])}{[M_2]([M_1]+r_2[M_2])}$$

تســـمى هـــذه المعادلـــة المهمـــة بمعادلـــة البلمـــرة المشـــتركة Copolymerization equation او معادلة تعين تركيب الكوبوليمر و هـــى

تمثل العلاقة بين تركيزى المونوميرين المستخدمين فى البلمرة والنسب المولية لهما فى تركيب الكوبوليمر .

أما r_1, r_2 فيشار اليهما عادة بنسب فعالية المونـــوميرات Reactivity ratio حيث ان كلا منهما يمثل النسبة بين ثابت سرعة تفاعل المركز الفعـــال لاضافة مونومير من نفس نوعه الى ثابت سرعة التفاعل عند اضافة مونومير من النوع المخالف وتتراوح قيم r عادة بين الصفر والواحد الصحيح . فـــإذا كانت قيمة r_1 أكثر من الواحد الصـــحيح فهـــذا يعنـــى أن المركـــز الفعـــال M_1~~~~~ يفضل إضافة مونومير من نفس نوعـــه M_1 أى أن المونـــومير الأول M_1 يفضل البلمرة المتجانسة .

أما اذا كانت r_1 اقل من الواحد فهذا يعنى بأن المركز الفعال يفضـــل اضافة المونومير الآخر M_2 ، أما اذا كانت r_1 = صفر ، فهذا يعنـــى بـــأن المونـــومير M_1 لا يمكـــن أن يتبلمـــر بمفـــرده الـــى بـــوليمر متجـــانس Homopolymer . وتتخلص ما تقدم حول نسب الفعالية Reactivity ratio ، r_1 ، r_2 فيما يلى :

1. اذا كانت $r_1 = \frac{1}{r_2}$ أى أن $r_1 \times r_2 = 1$ فإن المـــزيج يعطـــى بلمـــرة مشتركة مثالية ولكنها غالبا ما تعطى كوبوليمر عشوائى .
2. إذا كان r_1 = صفرا أو r_2 = صفرا فيعنى ذلك ان المونومير لا يقـــدر على البلمرة المتجانسة ولكنه يقدر على البلمرة المشتركة ، مثال ذلك حامض المالييك اللامائى اذ هو يكون كوبوليمر متبادل .
3. اذا كان r_1 و r_2 كلا منهما أصغر من الواحد الصحيح يميل النظام الى البلمرة المشتركة المتبادلة .

4. اذا كان $r_1 = r_2 = 1$ عند ذلك تحصل البلمــرة المشــتركة ، ويكــون الكوبوليمر عشوائى . وهنا تكون فعالية المونوميرمين متساوية الواحدة تجاه الأخرى وكما يلى :

$$M_1—M_1—M_2—M_1—M_2—M_2—M_2—M_2$$

5. اذا كان r_1 وكذلك r_2 أكبر من الواحد الصحيح فذلك يؤدى اما الــى مزيج من بوليمرات ذات سلاسل متجانســة ، أى أن كــل مونــومير يتبلمر لوحده أو يؤدى الى تكوين كوبوليمر بلوكى .

6. اذا كان r_1 أكبر من الواحد الصحيح بينمــا r_2 أصــغر مــن الواحــد الصحيح :

ففى هذه الحالة يتكون الكوبوليمر من وحدات المونــومير الأول M_1 بالدرجة الأولى من قليل جدا من المونومير الثانى M_2 أو أن الأخيرة معدومة أحيانا .

العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسب المواد المتفاعلة :

يمكن التعبير عن معادلة البلمرة المشتركة بدلالة الكسر المولى Mole fraction بدلا من التركيز ، فإذا افترضنا أن f_1 و f_2 تمثلان الكسر المــولى للمونوميرين M_2, M_1 فى المواد الأولية وأن F_1 و F_2 تمثلان الكسور المولية ل M_1 و M_2 فى الكوبوليمر فعندئذ تكون :

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1]+[M_2]}$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1]+d[M_2]}$$

وبربط المعادلتين مع المعادلة الأخيرة فى تركيــب كوبــوليمرات الاضــافة نحصل على ما يلى :

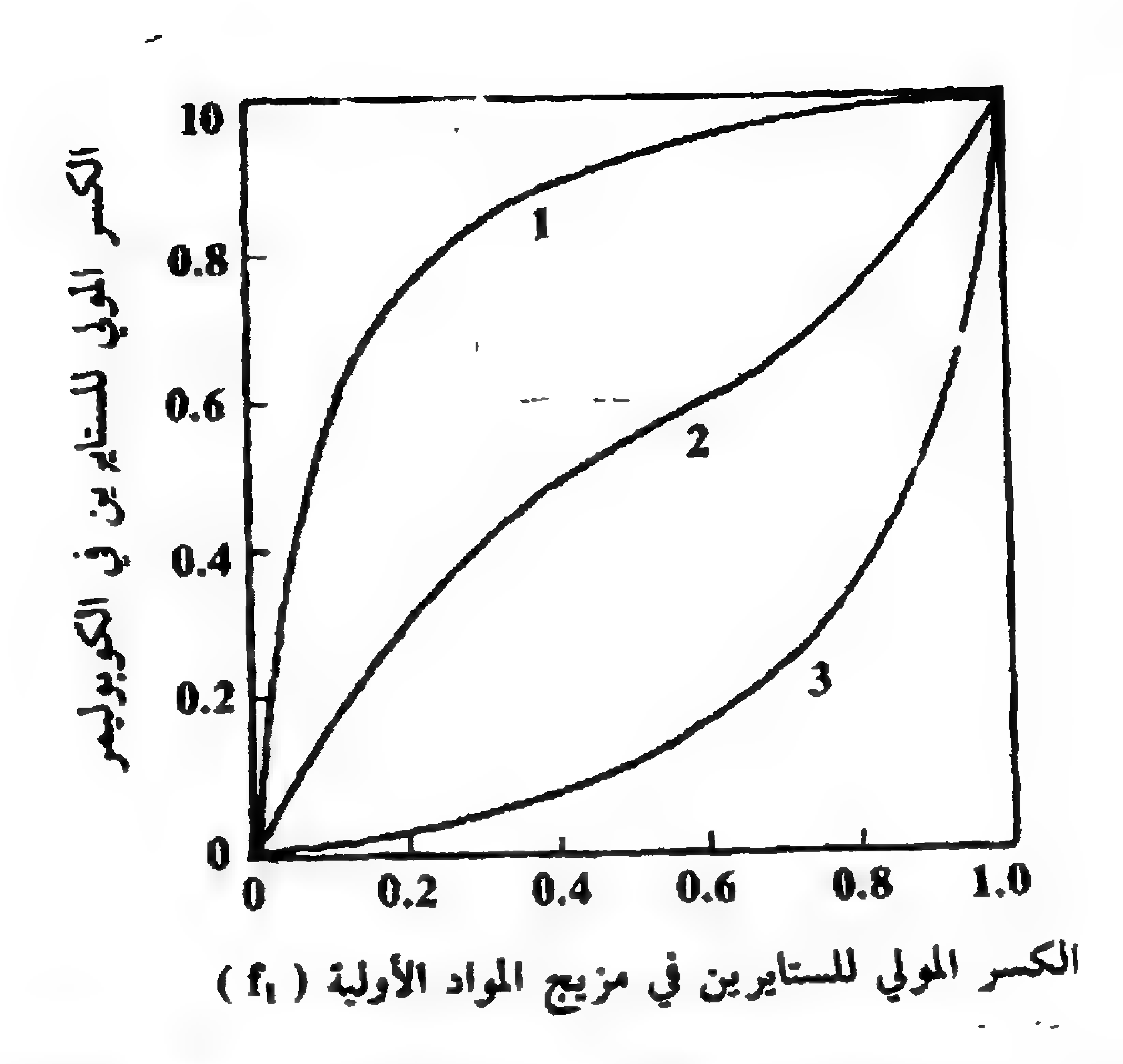
$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

وقد طبقت هذه المعادلة على عدد من أنظمة الكوبوليمرات الأيونية او بواسطة الجذور الحرة . إن قيم r_1 و r_2 تختلف حسب نوع البلمرة المشتركة المستخدمة . فقد وجد أن لقيم r_1 و r_2 تأثير كبير على تراكيب الكوبوليمرات معتمدة على طبيعة البدء initiation ، فعند ما يكون M_1 الستايرين و M_2 مثيل ميثا اكريلات methyl methacrylate تكون قيمة r_1 و r_2 وكما يلي اعتمادا على نوع البلمرة كما يلي :

نوع البلمرة	r_1	r_2
البلمرة بواسطة الجذور الحرة	0.52	0.46
البلمرة الكاتايونية	10	0.1
البلمرة الانايونية	0.1	6

يلاحظ من الشكل التالى أن مثيل ميثا اكريلات يبدى زيادة فى الفعالية عند البلمرة المشتركة الانايونية مع الستايرين ونقصان فى الفعالية عند البلمرة المشتركة الكاتايونية ، بينما يلاحظ عكس السلوك مع الستايرين ، فعند استخدام مزيج متكافئ من الستايرين ومثيل ميثا اكريلات تكون نسبتهما فى الكوبوليمر بحدود 1:1 عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة ويكون معظم الكوبوليمر من الستايرين عند البلمرة المشتركة الكاتايونية ويكون معظمه من مثيل ميثا اكريلات عند البلمرة المشتركة الانانوينة . لهذا يبدو أن فى البلمرة المشتركة الايونية شئ من التقيد لأن هنالك عددا قليلا من

المونوميرات التى يمكن ان تتبلمر بالطريقة الايونية ومتكافئة فى فعاليتهـا ، غير أن معظم المونوميرات غير المعاقة فراغيا يمكن بلمرتها بلمرة مشتركة بواسطة الجذور الحرة لذلك تحضر الكوبوليمرات بواسطة الجـذور الحـرة كطريقة عامة .



تأثير نوع البلمرة على التركيب . العلاقة بين F_1 و F_2 للستايرين –ميثيل ميثا اكريلات 1–عند البلمرة الكاتايونية 2– البلمرة بواسطة الجذور الحرة 3– عند البلمرة الانايونيـة ، باسـتخدام $SnCl_4$ وبيروكسيد البنزويل و Na/الامونيا المسال على التوالى

والجدير بالذكر هو أن تركيب الكوبوليمر ومعادلة البلمرة المشتركة لا تعتمد على الكثير من العوامل المؤثرة على تفاعلات البلمرة المتجانسة ، فمثلا لا تتأثر باختلاف سرعة مرحلتى البدء والانتهاء ، وكذلك لا تتأثر بوجـود أو غياب العوامل المانعة inhibitors للبلمرة ،أو العوامل الناقلة للسلسلة الناميـة chain transferring agents لا تعتمد ، فى حالات كثيـرة ، علـى درجـة

الحرارة ، ولكن جميع هذه العوامل تؤثر على الوزن الجزيئى للكوبــوليمر . كذلك لا يعتمد تركيب الكوبوليمر على نوع البادئ initiator المستخدم طالما كان من نفس الصنف من البادئات . فمــثلا نحصــل علــى نفــس تركيــب الكوبوليمر عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة ، بغض النظر عــن كيفية حصول خطوة البدء سواء كان ذلك بواسطة التهشم الحرارى للعوامــل البادئة مثل (AIBN) او البيروكسيدات أو بواسطة التحلل الضوئى او التحلل الاشعاعى أوبواسطة تفاعلات الأكسدة والاختزال ، فهى تؤدى جميعــا الــى تحرير جذور حرة لبدء التفاعل .

تأثير نسبة فعالية المونومير على نوع الكوبوليمر :

لقد وجد أن لنسبة فعالية المونومير monomer reactivity ratio تــأثير كبير على نوع الكوبوليمر الناتج . وعلى هذا الأساس تقسم الكوبوليمرات الى ثلاثة أصناف رئيسية اعتمادا على قيمــة حاصــل ضــرب نســبة الفعاليــة للمونوميرين (r_1r_2) وهذه القيمة قد تكون أقل من الواحد الصحيح ، أو أكبــر من الواحد الصحيح او مساويا للواحد ويمكن تطبيق الاستنتاجات السابقة كما يلى :

(1) البلمرة المشتركة المثالية Ideal copolymerization

يطلق مصطلح الكوبوليمر المثالى عندما تكون قيمة $r_1r_2 = 1$ اى أن كلا النوعين من المراكز الفعالة تبــدى نفــس الأفضــلية لإضــافة أى مــن المونوميرات ، تحت هذه الظروف تكون كما يلى :

$$\frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{k_{12}}{k_{11}}$$

أو أن :

$$r_2 = \frac{1}{r_1}$$

وبربط المعادلات السابقة نحصل على ما يلى :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

إذن

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}$$

إن السلوك المثالى ينطبق على الكوبوليمرات الأيونية أيضا ، فعندما تكون $r_1 = r_2 = 1$ أى أن للمونوميرين نفس الفعالية تجاه أى من المراكز الفعالة M_1~~~~ و M_2~~~~ ففى هذه الحالة يكون تركيب الكوبوليمر الناتج بنفس نسب المونوميرات المستخدمة فى البلمرة المشتركة حيث تتوزع هذه المونوميرات بشكل عشوائى فى السلسلة البوليمرية . أما عندما تكون نسبة فعالية المونوميرين مختلفة أى أن :

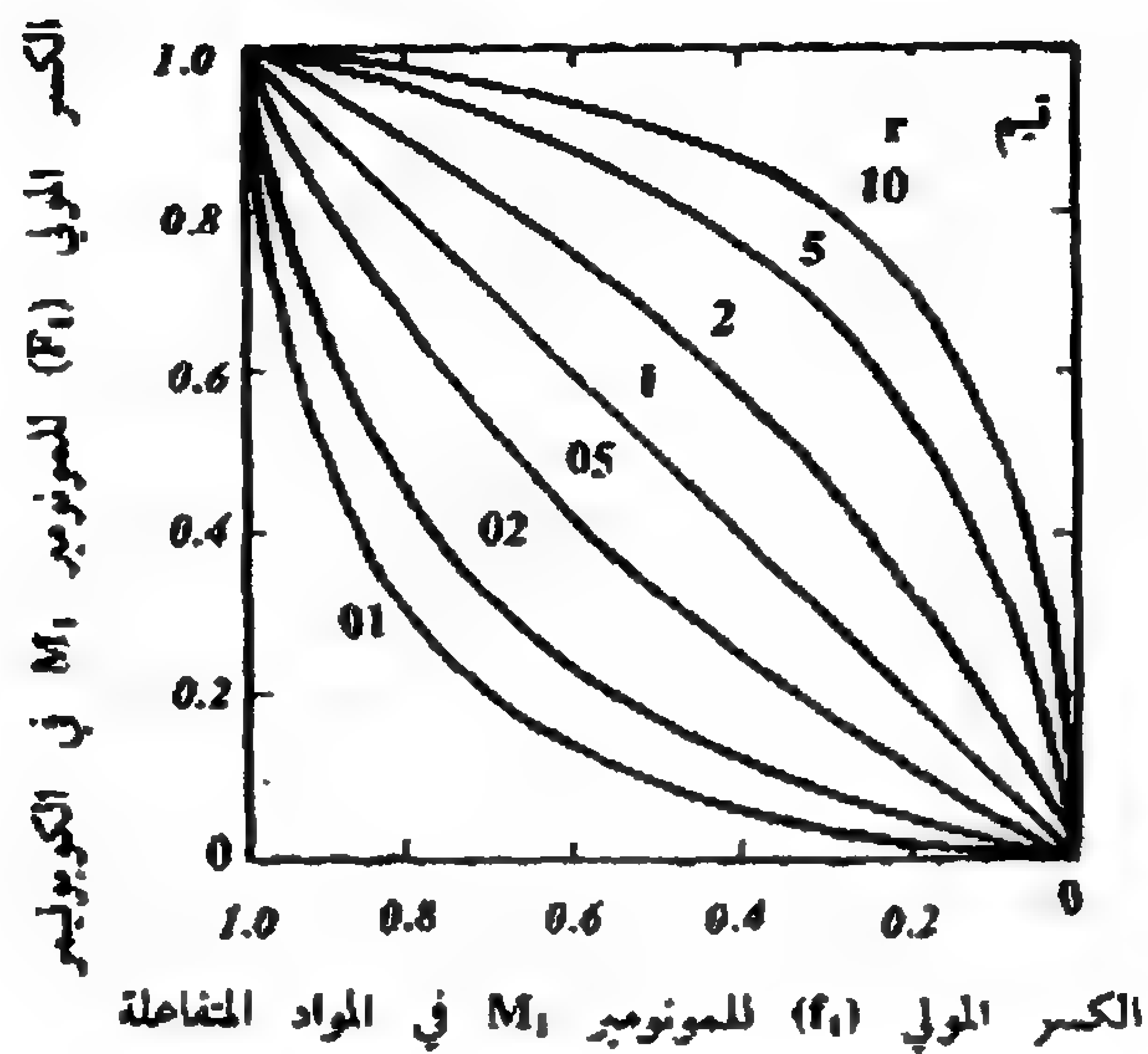
$r_1 > 1, \qquad r_2 < 1$

$r_1 < 1, \qquad r_2 > 1$

نتيجة لذلك يحتوى الكوبوليمر على نسبة أعلى من المونومير الأكثر فعالية موزعا بشكل اعتباطى فى سلسلة البوليمر ويمثل الشكل العلاقة بين الكسر المولى F_1 للمونومير M_1 من الكوبوليمر الناتج والكسر المولى f_1 للمونومير فى المواد المتفاعلة ، ويلاحظ من الشكل أن الكوبوليمر يحتوى على نسبة أعلى من المونومير M_1 عندما تكون r_1 أكبر من 1 ونسبة أقل من المونومير M_1 عندما تكون r_1 أصغر من 1 $(r_1 < 1)$

تستنتج مما سبق ذكره أن البلمرة المشتركة المثالية لا تنتج كوبوليمر يحتوى على نسب معقولة من المونوميرين اذا كان الاختلاف بين فعاليتى

المونوميرين كبيرا ، فاذا كانت $r_1 = 10$ و $r_2 = 0.1$ فإن الكوبـوليمر النـاتج يحتوى على نسبة ضئيلة جدا من المونومير M_2 . وهذا يعنى أنه اذا استعمل المونومير M_2 بنسبة مئوية مولية قدرها 80 ($f_2 = 0.80$) فـإن الكوبـوليمر الناتج سيحتوى نسبة مئوية مولية قدرها 71% من المونومير M_2 ، إذ يصبح ($F_2 = 0.71$) .



العلاقة بين (الكسر المولى للمونومير M_1 فى الكوبوليمر) وبين f_1 (الكسر المولى للمونـومير M_1 فى مزيج التفاعل عند بدء التفاعل) وذلك لقيم مختلفة لـr_1 بحيث $r_1 \times r_2 = 1$

(2) البلمرة المشتركة المتناوبة Alternative copolymerization

يتكون كوبوليمر متناوب Alternative عندما يكون $r_1 = r_2$ ، ففى هذه الحالة يدخل كلا من المونوميرين فى تركيب الكوبوليمر بنسب متكافئة أى أى $F_1 = 0.5$ أو أن $dM_1/dM_2 = 1$ وهذا يعنى بان المركز الفعال M_1 يسـتطيع أن يضيف المونومير M_2 فقط والمركز الفعال M_2 يضـيف المونـومير M_1 فقط ، وبهذا لا يعتمد تركيب الكوبوليمر على النسب الموليـة للمونـوميرات المستخدمة فى البلمرة .

ويلاحظ مثل هذا السلوك فى حالات كثيرة من البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة. فى هذا النوع من الكوبوليمرات تصبح معادلة الكوبوليمرات كما يلى :

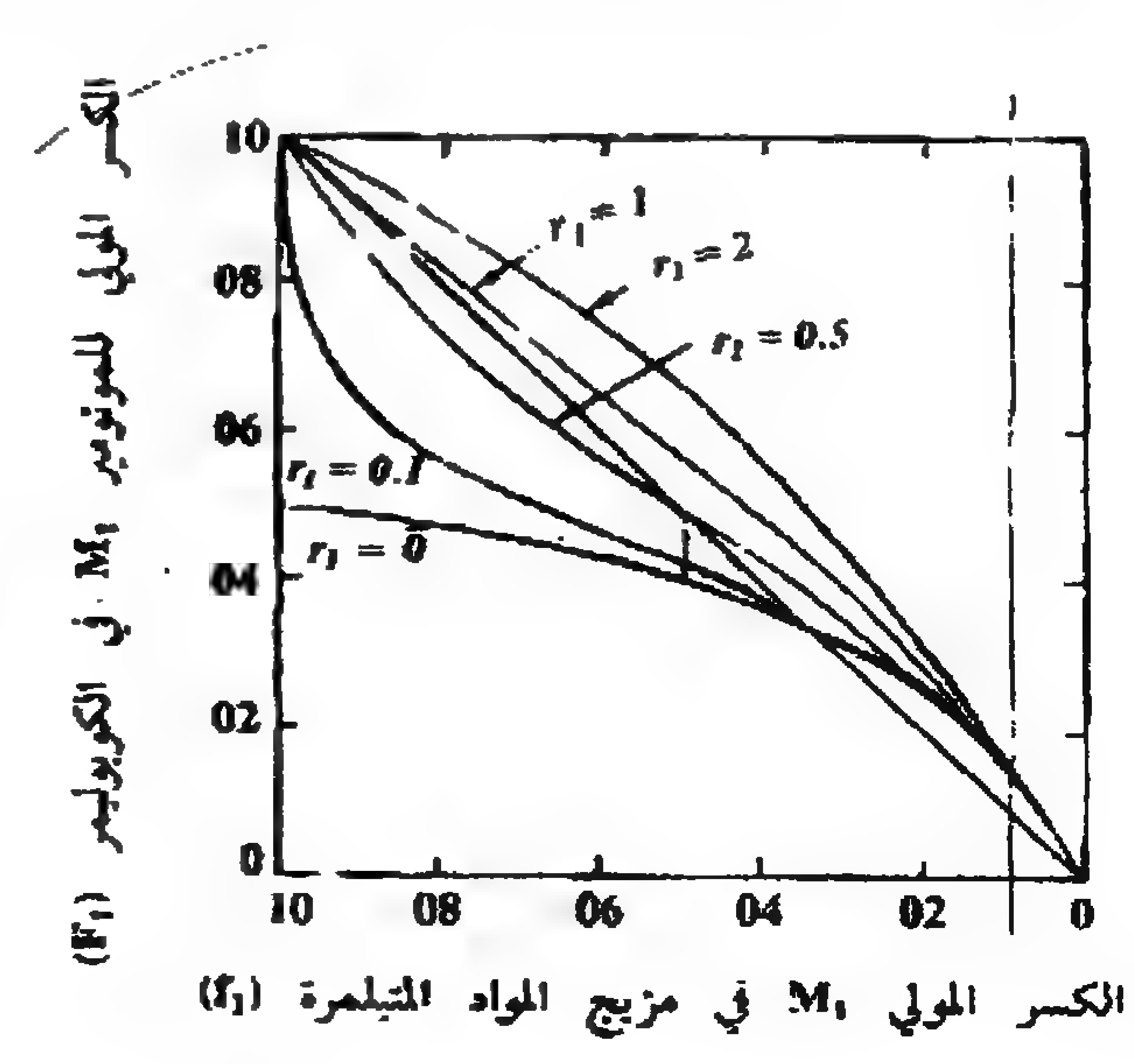
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1$$

إن معظم حالات البلمرة المشتركة تقع بين البلمرة المشتركة المثالية والمتناوبة أى أنه :

$$0 < r_1 r_2 < 1$$

فكلما قل حاصل ضرب (r_1r_2) عن الواحد الصحيح يزداد الميل الى السلوك المتناوب ، وعندما تكون $r_1 = r_2 =$ صفر فيحصل هناك تناوب تام فى تركيب الكوبوليمر الناتج .

ويمكن ملاحظة هذه الأنواع المختلفة من الحالات اذا أخذنا نظاما تكون فيه r_2 مساوية للنصف وأن r_1 تتغير قيمها من الصفر الى الاثنين (0-2) وعند دراسة تركيب الكوبوليمر الناتج فى هذه الحالات المختلفة . فعندما تكون $r_1 = 2$ يظهر السلوك المثالى وكلما قل r_1 عن الاثنين يزداد الميل تجاه السلوك المتناوب ويمكن الاستدلال على ذلك من اقتراب قيم r_1r_2 من الصفر



بيان اعتماد تركيب الكوبوليمر الناتج (F_1) على مكونات مزيج المواد المتبلمرة(f_1) عند قيم مختلفة ل r_1 واحتفاظ r_2 بقيمة 0.5.

يلاحظ من الشكل الذى يمثل العلاقة بين F_1 و f_1 عن قيم مختلفة لr_1 أن نقطة تقاطع هذه المنحنيات مع الخط البيانى الذى يعبر عن تساوى قيم F_1 و f_1 تمثل البلمرة المشتركة الازوتروبية Azeotropic copolymerization . يمكن التوصل الى الظروف التى تحصل عندها البلمرة المشتركة الازوتروبية من ربط العلاقة التالية مع معادلة البلمرة المشتركة فى الظروف الازوتروبية حيث تكون :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2}$$

وبربط المعادلتين نحصل على :

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

ويمكن كتابة المعادلة بدلالة الكسر المولى كما يلى :

$$f_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

وقد تظهر أحيانا حالة خاصة عندما تكون نسبة فعاليتى المونــوميرين مختلفة اختلافا كبيرا أى أن $r_1 >> 1$ ، $r_2 << 1$ ففى هذه الحالة يميل المركز الفعال الى اضافة المونومير آخر من نوعه أى أنه يتكون بــوليمر متجــانس homopolymers لكلا المونوميرين وأبسط مثال على ذلــك هــو البلمــرة المشتركة للستايرين مع خلات – الفاينيل Vinyl acetate بواســطة الجــذور الحرة إذ أن فعالية الستايرين تبلغ 55 بينما فعالية خلات الفاينيل 0.01 .

(3) البلمرة المشتركة الكتلية :Block copolymerization

عندما يكون كلا من r_1 و r_2 أكبر من الواحد ($1 < r_1$, $1 < r_2$) أى أن $r_2r_1 > 1$ يميل النظام فى اتجاه تكوين كوبوليمر بلـــوكى Block copolymer اى ان السلسلة البوليمرية تحتوى على كتلتى المونوميرين .

وقد درست عدة بوليمرات مشتركة من هذا النوع باستخدام العوامـــل المساعدة التناسقية ، يمكن الحصول على كوبـــوليمر بلـــوكى مـــن إضـــافة المونوميرات على التوالى . ويفضل اســـتعمال العوامـــل المســـاعدة غيـــر المتجانسة لأن العمر الزمنى للسلاسل النامية فى البلمرة باســـتخدام العوامـــل المساعدة المتجانسة يكون قصيرا جدا . وهنالك حالات شاذة تكون فيهـــا r_1 و r_2 أكبر بكثير من الواحد الصحيح وهـــذا يـــؤدى الـــى البلمـــرة المتجانســـة homopolymerization لكل مونومير لوحده .

<u>تغير تركيب الكوبوليمر مع نسبة التحويل</u>

<u>Variation of copolymer composition with conversion</u>

ثبت أنه عندما يتبلمر أحد المونوميرات ويدخل فى تركيب الكوبوليمر يحدث هناك اختلاف فى نسبة المونوميرات المتبقية فى مزيج البلمرة ويميـــل محتوى المزيج الى وجود زيادة من المونومير الأقل فعالية كلما ازدادت نسبة التحويل ويمكن إيجاد التركيب الاتـــى للكوبـــوليمر بدلالـــة نســـبة التحويـــل conversion ratio وذلك بواسطة تكامل معادلة البلمرة المشتركة .

فلو أخذنا نظاما يحتوى على M مول من المونوميرين اللذين يدخلان فى تركيب الكوبوليمر بشكل غير متجانس ، وفرضنا بان الكوبوليمر المتكون يحتوى على نسبة أعلى من المونومير M_1 نسبة الى كميته فى مزيج البلمـــرة

أى أنه $(f_1 < F_1)$ ، فعندما يتبلمر (dM) مول من المونـــوميرات فســيحتوى الكوبوليمر عندئذ على F_1dM مول من المونومير M_1 وسيبقى فـــى مــزيج التفاعل $(M-dM)(f_1-df_1)$ مول من المونومير M_1 ، أى أن كمية المونومير تمثل التغير فى عدد مولات M_1 قبل وبعد التفاعل كما يلى :

$$Mf_1 - (M - dM)(f_1 - df_1) = F_1 dM$$

وبترتيب هذه المعادلة وإهمال الحدود الحاوية على df_1dM لصغرها نحصـــل على المعادلة بالشكل الذى يمكن تكاملها كما يلى :

$$\int_{M_o}^{M} \frac{dM}{M} = \ln \frac{M}{M_o} = \int_{(f_1)_o}^{f_1} \frac{df_1}{(F_1 - f_1)}$$

حيث أن M_o أو $(f_1)_o$ تمثل القيم الأولية لكل من m و f على التوالى . تعبـــر هذه المعادلة عن العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسبة التحويل التى تســاوى $(1- \ M/M_o)$ وبتكامل المعادلة السابقة والتعويض عن قيم F_1 بمـــا يســاويها يمكن الحصول على المعادلة النهائية وهى :

$$1 - \frac{M}{M_o} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_o}\right]^{\alpha} \left[\frac{f_2}{(f_2)_o}\right]^{\beta} \left[\frac{(f_1)_o}{f_1 - \delta}\right]^{\gamma}$$

حيث أن :

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2} \qquad \beta = \frac{r_1}{1 - r_1}$$

$$\delta = \frac{1 - r_2}{(2 - r_1 - r_2)} \qquad \gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)}$$

إيجاد نسبة فعالية المونومير فى البلمرة المشتركة

Determination of monomer reactivity ratio copolymerization

توجد طرق عدة لتعيين نسبة فعالية المونومير فى البلمرة المشتركة ، وتعتمد معظم هذة الطرق على تعيين تركيب الكوبـوليمرات الناتجـة عنـد استخدام نسب مختلفة من المونوميرات فى مزيج البلمرة ، وتشـتمل الطـرق المستخدمة فى تحليل الكوبوليمر على تحليل العناصر Elemental analysis والطرق الطيفية Spectroscopic methods مثل اسـتخدام الأشـعة فـوق البنفسجية Ultraviolet والأشعة تحت الحمراء Infar-red وطيـف الـرنين المغناطيسى Nuclear magnetic resonance وكذلك الطرق المعتمدة علـى قياس النشاط الاشعاعى عند استخدام مركبات النظائر المشعة .

ويمكن تحضير كوبوليمرات مختلفة باسـتخدام نسـب مختلفـة مـن المونوميرات ثم تحلل مكونات الكوبـوليمرات الناتجـة وتعـوض النتـائج المستحصل عليها فى المعادلة التالية :

$$\frac{f_1(1-2F_1)}{F_1(1-f_1)} = r_2 + \left[\frac{f_1^2(F_1-1)}{F_1(1-f_1)^2}\right] r_1$$

وعند رسم العلاقة البيانية بين الطرف الأيسر من المعادلـة السـابقة ومعامل r_1 نحصل على خط مستقيم له ميل يمثل r_1 ومقطعه عنـد المحـور الصادى يمثل r_2 . كما بين الجدول قيما لنسب الفعالية Activity ratio لبعض المونوميرات المهمة صناعيا فى البلمرة المشتركة كما يلى :

نسب الفعالية لبعض المونوميرات عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة

المونومير M_1	المونومير M_2	r_1	r_2	درجة الحرارة م°
اكريلونتريل	1،3-بيوتادايين	0.02	0.3	40
	مثيل ميثا اكريلات	0.15	1.22	80
	ستايرين	0.04	0.40	60
	خلات الفاينيل	4.2	0.05	50
	كلوريد الفاينيل	2.7	0.04	60
1،3-بيوتادايين	مثيل ميثا اكريلات	0.75	0.25	90
	ستايرين	1.35	0.58	50
	كلوريد الفاينيل	8.8	0.035	50
مثيل ميثا اكريلات	ستايرين	0.46	0.52	60
	خلات الفاينيل	20	0.015	60
	كلوريد الفاينيل	10	0.1	68
ستايرين	خلات الفاينيل	55	0.01	60
	كلوريد الفاينيل	17	0.02	60
خلات الفاينيل	كلوريد الفاينيل	0.23	1.68	60

العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة :

Factors affecting free radical copolymerization

لا تتأثر البلمرة المشتركة بطبيعة البادئات المستخدمة وطبيعة حدوث مرحلة الانتهاء ، كما ثبت علميا أن نسب فعالية المونوميرات لا تعتمد على

طبيعة وسط التفاعل أى أن قيم r وتركيب الكوبوليمر الناتج لا يتغيران بتغير ظروف البلمرة فيما اذا تمت البلمرة المشتركة بواسطة تقنية بلمرة الكتلـــة أو فى المحاليل او فى العوالق .

ولقد أنه وجد فى حالات خاصة من البلمرة المشتركة فـــى الأوســـاط المستحلبة او العالقة بانها تعطى كوبوليمر يختلف تركيبه عـــن الكوبـــوليمر المحضر بطريقة الكتلة أو فى المحاليل ، ومن العوامل التى تؤثر على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة كما يلي:

1- تأثير درجة الحرارة :

إن لدرجة الحرارة تأثير ضئيل على نسب فعالية المونوميرات ، فقـــد وجد بأن قيم r_1 و r_2 للستايرين ومثيل ميثا اكريلات هى 0.52 و 0.46 عندما تكون درجة حرارة التفاعل 60 م° ، وتبلغ قيمها 0.59 و 0.54 عندما تكون درجة الحرارة 131م°.

2- تأثير الضغط Effect of pressure :

إن للضغط تأثير قليل نسبيا على نسب فعالية المونوميرات ، وبزيـــادة الضغط تصبح قيم نسب الفعالية r قريبة من السلوك المثالى للبلمرة المشتركة وعند دراسة تأثير الضغط على البلمرة المشـــتركة لمثيـــل ميثـــا اكـــريلات والكريلونتريل وجد أن قيمة حاصل ضرب نسبة الفعالية للمونـــوميرين r_2r_1 كانت 0.16 عندما أجريت البلمرة المشتركة تحت الضغط الجوى ، وبلغـــت 0.54 تحت ضغط 100 جو و 0.91 تحت ضغط قدرة 1000 جو

العوامل المؤثرة على فعالية المونيمرات فى البلمرة المشتركة بواسـطة الجذور الحرة :

أولا : ثبات الجذور الحرة من خلال التراكيب الرنينية :

إن وجود مجاميع معينة معوضة على الفاينيـل تزيـد مـن فعاليـة المونومير تجاه الجذور الحرة . وقد وجد أن نسبة فعالية المونـومير تـزداد بزيادة ثبات التراكيب الرنينية للجذر الحر المتكون . وينتج هذا الثبات بسبب المجاميع المعوضة الآتية تزيد من فعاليـة المونـوميرات الفاينيليـة حسـب التسلسل التالى :

$C_6H_5- > -CH=CH_2 > -CN, OCR > COOH,$

$COOR > Cl > OCOR > OR, OH$

يلاحظ أن المجاميع غير المشبعة تساهم فى زيادة ثبات الجذور الحرة أكثر من غيرها وذلك بسبب وجود الكترونات التى تسـاهم فـى تزويـد المركب بأشكال رنينية جيدة .

ثانيا : تأثير الاعاقة الفراغية Effect of steric hindrance

تعتمد السرعة فى تفاعلات الجذور الحرة مـع المونـوميرات علـى عوامل الاعاقة الفراغية الى حد كبير ، ووجد ان السرعة فى تفاعلات الاثيلين الثنائى والثلاثى والرباعى التعويض مع الجذور الحرة تقل بزيـادة الاعاقـة الفراغية حول أصرة الفاينيل .

يبين الجدول سرعة تفاعلات هذه المونوميرات مـــع الجـــذر الحـــر للستايرين ، يلاحظ ان تتراكلورواثيلين قليل الفعاليـــة جـــدا بســـبب الاعاقـــة الفراغية للمجاميع المعوضة الأربعة . بينما كلوريد الفاينيليدين أكثرهم فعالية بسبب قلة الاعاقة الفراغية .

ثابت سرعة تفاعل بعض المونوميرات مع الجذر الحر للبولى ستايرين

المونومير	التركيب الكيميائى	ثابت سرعة تفاعل المونومير مع الجذر الحر للبولى ستايرين
كلوريد الفاينيليدين	$H_2C{=}C(Cl){-}Cl$	78
ســـيز-1،2-ثنـــائى كلورواثيلين	$HC(Cl){=}CH(Cl)$	0.6
تـــرانس -1،2-ثنـــائى كلورواثيلين	$HC(Cl){=}CH(Cl)$	3.9
رباعى كلورو اثيلين	$C(Cl)_2{=}C(Cl)_2$	0.7

ويلاحظ أن تعويض الفاينيل بمجاميع الكيلية يزيد من فعالية المونومير عن طريق زيادة ثبات الفاينيل ولكنه فى الوقت نفسه يقلل من الفعالية بســـبب الاعاقة الفراغية . فعند اختيار المونومير المناسب يجـــب أن يؤخـــذ بنظـــر الاعتبار التأثيرين المتعاكسين على الثبوتية والناتجتين عن تعـــويض بعـــض المجاميع الخاصة على الفاينيل .

البلمرة المشتركة الايونية Ionic copolymerization

تختلف البلمرة المشتركة الايونية (كاتايونية وانايونية) عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة فى عدد من الاعتبارات منها :

1- إن عدد الكومونوميرات التى تتبلمر ايونيا محدود نسبيا لأن الكومونوميرات comonomer التى تتبلمر كاتايونيا يجب أن تحتوى على مجاميع واهبة للالكترونات فى المواقع المناسبة للجزيئة . بينما يجب ان تحتوى الكومونوميرات التى تتبلمر انايونيا على مجاميع ساحبة للالكترونات فى مواقع مناسبة من الجزيئة.

2- تميل البلمرة المشتركة الايونية بشكل عام باتجاه السلوك المثالى Ideal copolymerization أى أن r_1r_2 تكون عادة قريبة من الواحد الصحيح وهذا يعنى أن فعالية المونوميرين تجاه المراكز الفعالة النامية تكون متقاربة نسبيا .

3- تعتمد نسبة فعالية المونوميرات (r) على نوع البادئات المستخدمة ووسط التفاعل ودرجة الحرارة ، وبذلك تختلف كليا عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة.

تعتمد فعالية المونومير فى البلمرة المشتركة الانانونية على طبيعة المجموعة المعوضة كما فى البلمرة المشتركة الكاتايونية فتزداد فعالية المونومير بازدياد قوة المجموعة المعوضة فى سحب الالكترونات والتى بدورها تزيد من ثبات التراكيب الرنينية لايون الكاربان أيون carbanion المتكون . وعلى ضوء ذلك يمكن ترتيب مثل هذه المجاميع المعوضة حسب فعاليتها كما يأتى :

$$-CN > -COOR > -C_6H_5 \approx -CH{=}CH_2 > -H$$

أما المونوميرات الحاوية على مجاميع واهبة للالكترونات فلا تظهر أية فعالية تجاه البلمرة المشتركة الانايونية . وتتأثر البلمرة المشتركة الانايونية بنفس العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة الكاتايونية مثل درجة الحرارة والاعاقة الفراغية وقطبية المذيب وطبيعة العامل المساعد المستخدم والايون الموجب المرافق .

البلمرة المشتركة الكاتايونية Cationic copolymerization

تعتمد فاعلية المونوميرات فى البلمرة الكاتايونية على طبيعة المجموعة المعوضة ومدى مساهمتها فى زيادة الكثافة الالكترونية electron density عند الرابط المزدوجة ومدى قابليتها لزيادة ثبات أيون الكاربونيوم الناتج بواسطة الرنين . تعتمد فاعلية المونومير أيضا على ظروف التفاعل كنوع المذيب المستخدم ومدى قطبيته وطبيعة الايون المرافق ودرجة الحرارة ويمكن ترتيب أهم المونوميرات التجارية القادرة على البلمرة المشتركة الكاتايونية حسب فعاليتها على النحو التالى :

أيثرات الفاينيل

vinyl ethers > الايزوبيوتلين > الستايرين = ايزوبرين

من ناحية اخرى وجد أن المونوميرات التى تحتوى على مجاميع ساحبة للالكترونات مثل الاكريلونتريل وكلوريد الفاينيل لا تظهر أية فعالية تجاه البلمرة المشتركة الكاتايونية . أما بالنسبة للاعاقة الفراغية فإنها لا تختلف عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة إذ نقل فعالية المونوميرات بازدياد الاعاقة الفراغية للمونومير .

الأسئلة

1: عرف البلمرة المشتركة ثم بين أهم الفوائد التى يمكننا الحصول عليها من البلمرة المشتركة .

2: إشرح الكوبوليمرات من حيث :

أ- ترتيب تسلسل الوحدات المتكررة فى السلسلة الجزيئية .

ب- الميكانيكية التى تتم بها البلمرة المشتركة .

3: اذا كان لديك مونومران M_1 و M_2 قابلان للبلمرة المشتركة فأستنتج معادلة البلمرة المشتركة Copolymerization equation

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_2](r_1[M_1]+[M_2])}{[M_2]([M_1]+r_2[M_2])}$$

4: ما هو استنتاجك فيما يخص البلمرة المشتركة بين مونومرين فى الحالات الآتية :

أ- $1 = r_1 \times r_2$

ب- r_1 = صفر و r_2 = صفر

ت- إذا كان $r_1 < 1$ و $r_2 > 1$.

5: اكتب ما تعرفه عن العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة التى تتم كما يأتى :

1- بطريقة الجذور الحرة   2- الأنايونية

3- الكاتيونية

6: هل يمكن قيام بلمرة مشتركة بين كل من المونومرات الآتيــة مــع بيــان الأسباب :

أ- البلمرة المشتركة الانايونية بين الستارين وخلات الفاينيل .

ب- البلمرة المشتركة الكاتايونية بين الماليئيك انهايدرايد والستايرين .

ت- البلمرة المشتركة بالجذور الحرة بين الاثيلين والبروبيلين .

المصطلحات العلمية

المصطلحات العلمية

Abstraction	تجريد
Absorption bands	حزم الامتصاص
Abrasion	خدش
Acetylation	أستلة
Acetic anhydride	حامض الخليك اللامائى
Acid chloride	كلوريد حامض
Active center	مركز فعال
Activators	منشطات
Activated monomer	مونومير منشط
Activation energy	طاقة التنشيط
Acyl halide	هاليد الاسيل
Addition	اضافة
Additives	المضافات
Addition copolymer	كوبوليمرات الاضافة
Adhesives	اصماغ

Adsorption	امتزاز
Aliphatic polyesters	بولى آسترات اليفاتية
Alkali metals	فلزات قلوية
Alkali metal halides	هاليدات الفلزات القلوية
Alkyde paints	اصباغ الالكايد
Amino resin	راتنجات الأمين
Alternative copolymer	كوبوليمر متناوب
Acrylic polymer	بوليمرات الاكريليك
Amide linkage	ارتباط أميدى
Amino acids	أحماض امينية
Ammonium salt	ملح الأمونيوم
Amorphous	غير متبلور
Anhydride	لامائى
Anion	انايون
Antioxidants	مضادات للأكسدة
Aprotic solvent	مذيب غير بروتونى
Acetal resin	راتنجات الاسيتال

Arsines	الزرنيخات
Association structures	تراكيب متجمعة
Atactic configuration	توزيع غير منتظم
Autoclave	فرن معزول
Auto catalyst	عامل مساعد ذاتى
Azocompound	مركبات الأزو
Batch system	نظام الوجبات
Bicenter	ثنائى المركز
Bimetallic	ثنائى الفلز
Biphenyl	باى فنيل
Bischloroformate	بيس كلوروفورمات
Block copolymer	كوبوليمر بلوكى
Boiling point elevation	ارتفاع درجة الغليان
Branching	تفرع
Branched polymer	بوليمر متفرع
Brittle	هش
Bronshted acid	حامض برونستد

Brownian motion	الحركة البراونية
Butyl rubber	المطاط البيوتيلى
Butyrolactam	بيوتيرو لاكتام
Bulk polymerization	بلمرة الكتلة
Caprolactam	كابرو لاكتام
Carbanion	كاربانيون
Canbonium ion	ايون الكاربونيوم
Cation	كاتايون
Ceiling tiles	بلاط السقوف
Ceiling temperature	درجة حرارة التفكك
Cellulose	سليلوز
Chain transfer	انتقال السلسلة
Chain folded theory	نظرية السلاسل المطوية
Chain growth	نمو متسلسل
Chromatography	كروماتوجرافيا
Chemical equilibrium	إتزان كيميائى
Cis	سيز

Coating	طلاء ، مادة طلائية
Coagulation	تخثر
Cocatalyst	عامل مساعد مشارك
Coefficient of expansion	معامل التمدد
Conversion ratios	نسب التحويل
Concentration gradient	منحدر التركيز
Condensation	تكثف
Condensation copolymers	كوبوليمرات تكثفية
Continuous systems	انظمة مستمرة
Cohesive energy	طاقة التماسك
Cohesive energy density	كثافة طاقة التماسك
Condensation	تكثف
Coordination bond	رابطة تناسقية
Colligative properties	الخواص الكمية
Copolymerization	بلمرة مشتركة
Copolymer	كوبوليمر
Counterion	ايون مرافق

Coupling	ازدواج
Coordination	تناسقى
Conversion ratio	نسبة التحويل
Compression strength	قوة الانضغاط
Cross linking	تشابك
Crosslinked polymer	بوليمر متشابك
Crystallization temperature	درجة حرارة التبلور
Crystallinity	بلورة
Crystalline	متبلور
Crosslinks	ارتباطات التشابك
Crystallizable	قابل للتبلور
Cyanamide	سياناميد
Cyclic ethers	ايثرات حلقية
Cyclic monomers	مونوميرات حلقية
Cyclic amide	اميدات حلقية
Delocalization	تغير الموقع
Dispersion forces	قوى الانتشار

Degree of polymerization	درجة البلمرة
Depolymerization	التفكك التدريجى للبوليمر
Dehydrogenation	الازالة الهيدروجينية
Decomposition constant	ثابت التفكك
Degree of crystallinity	درجة البلورة
Dioxane	داى اوكسان
Dielectric constant	ثابت العزل الكهربائى
Dissociation constant	ثابت التفكك
Disubstituted	ثنائية التعويض
Dienes	دايينات
Dipole effect	تأثير الأقطاب
Distribution	انتشار أو توزيع
Diol	دايول
Dimethyl terphthalate	داى مثيل تيرفثالات
Disproportionation	اضمحلال
Diazocompounds	مركبات الداى أزو
Dynamic equilibrium	الاتزان الديناميكى

Dyes	اصباغ
Diphenylcarbonate	كاربونات الداى فنيل
Dye additives	مضافات الاصباغ
Effluent volume	الحجم المتدفق
Elasticity	المرونة
Elastomers	البوليمرات المرنة
Electron donating	واهبة للالكترونات
Electron withdrawing	ساحبة الالكترونات
Electrophilic	الباحث عن الالكترونات
Elongation	استطالة
Emulsifier	مستحلبات
Emulsifying agents	العوامل المستحلبة
Emulsion polymerization	البلمرة فى المستحلبات
End group analysis	تحليل المجاميع النهائية
Endothermic	ماص للحرارة
Engineering plastics	بلاستكات هندسية
Entropy	الأنتروبى

Enthalpy	الانثالبى
Epoxy resins	راتنجات الايبوكسى
Ether linkage	ارتباط أيثرى
Ethylene oxide	أوكسيد الاثيلين
Ethylene glycol	جلايكول الاثيلين
Ethylene chlorohydride	كلورو هيدرين الاثيلين
Extensibility	قابلية الاستطالة
Extrusion	القذف
Extendable	قابل للتمدد
Exothermic	طارد للحرارة
Films	رقائق
Filler	حشو
Flexible foam	رغوة مرنة
Flexibility	قابلية اللوى
Foaming agents	عوامل نافخة
Foam	بلاستيك اسفنجى
Flods	طيات

Formaldehyde	فومالدهيد
Flow resistance	مقاومة الانسياب
Free radical mechanism	ميكانيكية الجذور الحرة
Free radical anion	الجذر الحر الانايونى
Freezing point depression	انخفاض درجة الانجماد
Free energy	الطاقة الحرة
Frozen liquid	سائل متجمد
Fractional extraction	الاستخلاص التجزيئى
Fractional precipitation	الترسيب التجزيئى
Fractional dissolution	الذوبان التجزيئى
Frictional coefficient	معامل الاحتكاك
Freon	فريون
Fumaric acid	حامض الفيوماريك
Functional group	المجموعة الدالة
Formaica	فورمايكا
Glassy polymers	بوليمرات زجاجية
Glassy state	الحالة الزجاجية

Glass transition temperature	درجة الانتقال الزجاجى
Geometrical isomers	أشباه هندسية
Grafted copolymer	كوبوليمر مطعم
Growing chain	السلسلة النامية
Hard	صلبة القوام
Head – head	رأس – رأس
Head – tail	رأس – ذيل
Heat transfere	نقل الحرارة
Heat of vaporization	حرارة التبخر
Heat of polymerization	حرارة البلمرة
Heat capacity	السعة الحرارية
Heterogenous	غير متجانس
Heterogenous catalysts	عوامل مساعدة غير متجانسة
High impact polystyrene	البولى ستايرين العالى التصادم
Hindrance	اعاقة
Homopolymer	بوليمر متجانس أو ذاتى
Homogenous	متجانس

Hot precipitation	الترسيب فى المحاليل الساخنة
Hydrostatic pressure	الضغط الهيدروستاتيكى
Hydrogen bonding	الروابط الهيدروجينية
Hydroperoxides	الهايد روبيروكسيدات
Hot rubber	المطاط الساخن
Hydrophilic	المحب للماء
Hydrophobic	الكاره للماء
Hydride	هايدرايد
H.D.P.E.	بولى اثيلين عالى الكثافة
Intrinsic viscosity	اللزوجة الجوهرية
Inhibitors	مانعات
Initiator	بادئ
Initiation	البدء
Induction	حث
Infrared spectra	أطياف الأشعة تحت الحمراء
Insertion	الحشر
Interchange reaction	تفاعل متبادل

Interlinkage group	مجموعة رابطة
Interfacial	بين السطوح
Integration	تكامل
Intermolecular forces	القوى ما بين الجزيئات
Intramolecular forces	القوى الضمنية فى الجزيئات
Induced dipole	الاستقطاب بواسطة الحث
Insertion reaction	تفاعل الحشر
Induced dipole	التخفيف بواسطة الحث
Insertion reaction	تفاعل الحشر
Infinite dilution	التخفيف اللامحدود
Impact strength	قوة الرص
Impregnating	التشرب
Ion pair	مزدوج ايونى
Isocyanate	ايزوسيانات
Inorganic polymers	بوليمرات لا عضوية
Isotactic	آيزوتاكتيكى
Kinetics	حركية

Lacton	لاكتون
Lactam	لاكتام
Lewis acid	حامض لويس
Lechateleir principle	قاعدة لوشاتليه
Linear polymer	بوليمر خيطى
Linear chain polymer	بوليمر ذو سلاسل خيطية
Light scattering	تشتت الضوء
Liquid ammonia	الامونيا المسال
LDPE	بولى اثيلين منخفض الكثافة
Maleic acid anhydride	حامض المالئيك اللامائى
Mass spectrometer	مطياف الكتلة
Methyl methacrylate	مثيل ميثا اكريلات
Metal amides	أميدات الفلزات
Metal alkyls	الكيلات الفلزات
Mechanism	ميكانيكية
Micelles	جسيمة غروية
Molecular forces	القوى الجزيئية

Molecular initiator	بادئات جزيئية
Molar cohesive energy	طاقة التماسك المولية
Most probable	الأكثر احتمالية
Monometallic	احادى الفلز
Monomer	مونومير
Molecular sieves	المناخل الجزيئية
Molecular weight distribution	انتشار الوزن الجزيئى
Monodispersed	احادية الانتشار
Narrow distribution	ضيق الانتشار
Natural polymers	بوليمرات طبيعية
Network polymer	بوليمر شبكى
Nitrile rubber	مطاط التنزيل
Nomenclature	تسمية
Novolac	نوفولاك
Number distribution	انتشار عددى
Nuclear magnetic resonance	الرنين النووى المغناطيسى
Number average	المعدل العددى

Nucleophilic	الباحث عن النواة
Nylon	نايلون
Oligomer	معدود الوحدات
Optical isomers	أشباه بصرية
Organometalic	عضوية معدنية
Order	ترتيب – رتبة
Ordered structures	تراكيب منتظمة
Organometalic compounds	مركبات عضوية معدنية
Osomometer	ازموميترات
Oxonium ion	أيون الأوكسونيوم
Para plex rubber	مطاط بارابلكس
Partial charges	شحنات جزيئية
Penta coordinate	خماسى التناسق
Positional isomers	أشباه موضعية
Polyacetaldehyde	بولى أسيت الديهايد
Polyisoprene	بولى أيزوبرين
Polyester	بولى استر

Poly (ethylene succinate)	بولى (سكسينات الاثيلين)
Poly (ethylene terphthalate)	بولى (تيرفثالات الاثيلين)
Poly urethane	بولى يوريثان
Poly carbonate	بولى كاربونات
Poly sulphonate	بولى سلفونات
Poly phosphate	بولى فوسفات
Poly phosphonate	بولى فوسفونات
Poly amides	بولى أميدات
Poly urea	بولى يوريا
Poly styrene	بولى ستايرين
Poly sulphone	بولى سلفون
Poly siloxanes	بولى (سيلوكسانات)
Poly (ethylene oxide)	بولى (أوكسيد الاثيلين)
Polymer fractionation	فصل البوليمرات تجزئة البوليمرات
Poly carbamate	بولى كاربامات
Polystyrene foam	رغوة البولى ستايرين
Poly hydrazides	بولى هايدرازيدات

Polarising microscopes	المجاهر المستقطبة
Polydisperse	واسع الانتشار
Polymer	بوليمر (جزيئة كبيرة)
Polyvinyl chloride	بولى (كلوريد الفاينيل)
Polyvinyl acetate	بولى (خلات الفاينيل)
Porous glass beads	حبيبات زجاجية مسامية
Photo stabilizer	مثبتات ضوئية
Phosgene	فوسجين
Phenol formaldehyde resin	راتنجات الفيول فورمالديهايد
Physical interaction	تداخل فيزيائى
Photo initiators	بادئات ضوئية
Plasticizers	ملدنات
Pitch	قار
Protein	بروتين
Propagation	تكاثر او انتشار
Protonic acid	حامض بروتونى
Pyrolysis	التحلل الحرارى

Quaternary ommonium salts	أملاح الأمونيوم الرباعية
Quenching	تبريد مفاجئ
Radiation	تشعيع
Radio active	فعال اشعاعيا
Random copolymer	كوبوليمر عشوائى
Rate determining step	الخطوة المحددة لسرعة التفاعل
Resins	راتنجات
Repeating unit	الوحدة المتكررة
Resilience	التمدد والتقلص
Repulsion forces	قوى التنافر
Retardants	المعيقات
Reduced viscosity	اللزوجة المختزلة
Relative viscosity	اللزوجة النسبية
Reactivity ratio	نسب الفعالية
Redox	اكسدة و اختزال
Regid foam	رغوة صلبة
Refraction index	معامل الانكسار

Resol	الريسول
Ring opening	فتح الحلقات
Resonance	رنين
Rubber	مطاط
SBR	مطاط ستايرين بيوتادايين
Sedimentation equilibrium	الإتزان الترسيبى
Secondary transition	انتقال ثانوى
Self catalysed	تحفز ذاتى
Semi crystalline	شبه متبلور
Semi permable membrane	غشاء نصف ناضح
Single crystal	بللورة منفردة
Silicones	سليكونات
Siloxane	سايلوكسان
Slurry	مطينة
Secondary oxonium ion	ايون الاوكسونيوم الثانوى
Steady state	حالة الاستقرار
Specific viscosity	اللزوجة النوعية

Spectroscopic methods	الطرق الطيفية
Specific heat	الحرارة النوعية
Spinning	البرم
Spontaneous termination	الانتهاء الآنى
Sodium alkenyl	الكينيل الصوديوم
Sodium alkoxide	الكوكسيد الصوديوم
Salvation	تذاوب ، تذويب
Sodium naphthalene	نفثالين الصوديوم
Softening point	درجة حرارة التلين
Sodium poly acrylate	بولى اكريلات الصوديوم
Solution polymerization	البلمرة فى المحاليل
Statistical consideration	اعتبارات احصائية
Standard polymers	بوليمرات قياسية
Static equilibrium	إتزان إستاتيكى
Steric hindrance	اعاقة فراغية
Starch	نشا
Stabilizers	مثبتات

Static charges	شحنات مستقرة
Step growth	نمو خطوى
Stereoregular	منتظم فراغيا
Stress-strain curve	منحنى الاجهاد والتوتر
Structural unit	الوحدة البنائية
Stretching rate	سرعة السحب
Supported	مستندة
Supporting agents	عوامل مساندة
Supercooling	التبريد المفرط
Substitution	تعويض
Suspension polymerization	البلمرة فى العوالق
Suspension stabilizers	مثبتات العوالق
Synthetic polymers	بوليمرات مخلقة
Synthetic fibers	الياف صناعية
Syndiotatic	سينديوتاكتيكى
Tail – tail	ذنب – ذنب
Tacticity	التاكتيكية

Tartaric acid	حامض الطرطريك
Terphthalic acid anhydride	حامض التيرفثاليك اللامائى
Tertiary amines	امينات ثالثية
Tetrahydrofuran	الفيوران المهدرج
Termination	انتهاء
Terminating agents	عوامل منهية
Tertiary oxonium	ايون الاوكسونيوم الثالثى
Thermosetting resins	راتنجات متصلبة حراريا
Tensile strength	قوة الشد
Thermal stability	الثبات الحرارى
Thermal conductivity	التوصيل الحرارى
Thermal anlaysis	التحليل الحرارى
Thermo gravimetry	قياسات وزنية حرارية
Thermal initiators	بادئات حرارية
Tough	صلد ، متين
Transesterification	تبادل الاسترة
Trans	ترانس

Toughness	متانة
Turbidity	التعكر
Tubular reactors	مفاعلات انبوبية
Ultra centrifugation	الطرق المركزية الخارقة
Ultra violet spectra	أطياف فوق البنفسجية
Unsymmetrical	غير متناظرة
Uni center	احادى المركز
Vander Wadl's forces	قوى فاندرفال
Vacuum distillation	التقطير المخلخل
Vapour pressure	الضغط البخارى
Viscometer	مقياس اللزوجة
Viscosity average molecular weight	المعدل اللزوجى للوزن الجزيئى
Viscosity	لزوجة
Vinyl	فاينيل
Volatile	متطاير
Vulcanization	تقسية (فلكنة)
Weight average	المعدل الوزنى

Weight distribution	الانتشار الوزنى
X-ray diffraction	تشتت الأشعة السينية

المراجع

المراجــــع

1- "**مبادئ كيمياء البوليمرات**" ستريبنجيف ، دير يفيتسكايا سلونيمســكى – دار مير للصباغة والنشر – روسيا 1975.

2- "**كيمياء وتكنولوجيا التخليق العضوى الأساسى والبتروكيميائى**" الجــزء الأول – ن. ليبتبديف – دار مير للطباعة والنشر – روسيا – 1997.

3- "**كيمياء وتكنولوجيا التخليق العضوى الأساسى والبتروكيميائى**" الجــزء الثانى – ن. ليبتبديف – دار مير للطباعة والنشر – روسيا – 1997.

4- "**التحليل الكيميائى فى الصناعة**" ف. بوسيايكو ، ن. فلسينا – دار ميــر للطباعة والنشر – روسيا 1987.

5- "**كيمياء الجزئيات الكبيرة**" د. ذنون محمد عزيز ، د.كوركيس عبد آل آدم – جامعة بغداد 1985.

6- "**الكيمياء العضوية الصناعية**" د. كوركيس عبد آل آدم – جامعة البصرة 1980.

7- "**تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات**" د. حسين كاشف ، د. كوركيس عبد آل آدم – جامعة البصرة 1980.

8- F. Bueche "Physical properties of polymers" J. Wiley, 1962.

9- Miller "The structure of polymers" Reinhold, 1966.

10-L.E. Nielsen "Mechanical properties of polymers, and composites" Vol. 1,2, Reinhold 1974.
11-A.V. Tobolsky "Properties and structures of polymerization" J. Wiley, 1952.
12-P. Mears "Polymers – structures and bulk properties" Van Nostrand, 1965
13-H. Morawetz "Physical chemistry of polymer solution" Interscience, Wiley, 1965.
14-R.N. Haward "The physics of glassy polymers" Applied science pub. London, 1973.
15-A. Ledwith "Molecular behavior and the development of polymeric materials" Champin and Hall, London, 1975.

المحتويات

بسم الله الرحمن الرحيم

المحتويات

الباب الثانى :

الباب السادس:

الباب السابع :

الباب التاسع:

الباب العاشر :

مطابع الدار الهندسية/القاهرة
تليفون/فاكس : (٢٠٢) ٥٤٠٢٥٩٨

هذا الكتاب

يتناول الأساس فى بعض الصناعات الكثيرة التى تعتمد اعتمادا كبيرا على دراسة كيمياء البوليمرات ويحتوى على مقدمة عامة للتعريف بعلم البوليمرات وتسميتها والعوامل التى تحدد صفاتها ثم أنواع البوليمرات وخواصها ، وتشخيصها وتحليلها ، وبعد ذلك شرح ظروف عملية البلمرة وتصنيفها ، ثم يوضح الكتاب بعد ذلك الكثير من أنواع البلمرة مثل: البلمرة التكثيفية والصناعية والأيونية والبلمرة بالإضافة والبلمرة الحلقية ثم الكوبوليمرات وأنواعها والحركية الكيميائية لكل منها وطرق تحضيرها والعوامل المؤثرة عليها.

علما بأن هذا الكتاب يساعد الباحثين والعاملين فى صناعة المطاط والبلاستيك والألياف الصناعية والورنيشات والصموغ والمواد العازلة وصناعة الورق بالإضافة إلى طلاب الجامعات.

والله ولى التوفيق...

الناشر

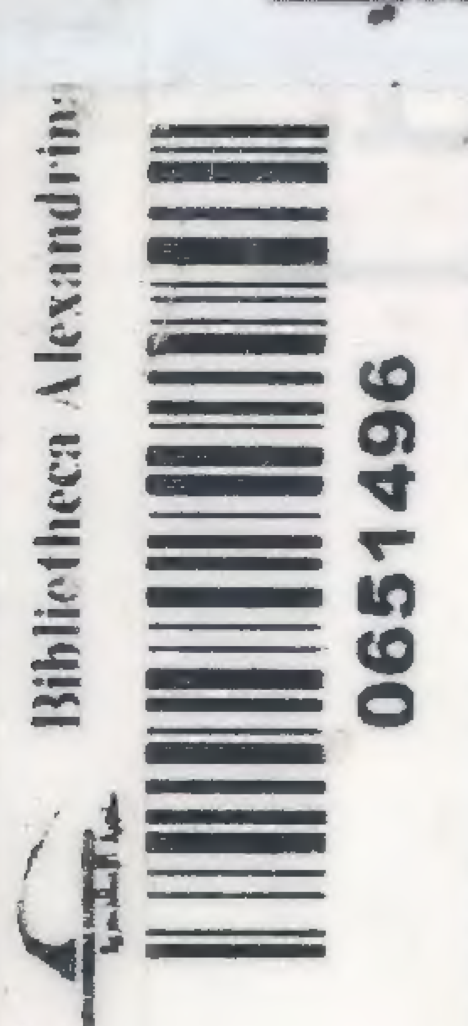
عبد الحى أحمد فؤاد

دار الفجر للنشر والتوزيع

4 شارع هاشم الأشقر – النزهة الجديدة – القاهرة

تليفون : 6246252 فاكس:6246265





I.S.B.N
977-358-070-9